

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

André DOGNIN

*Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E. N. S. I. C.*

PREMIÈRE THÈSE :

**Étude de la viscosité et de la conductibilité thermique
des gaz purs et des mélanges gazeux.**

DEUXIEME THESE :

Proposition donnée par la Faculté :

Mesure des surfaces par chromatographie gazeuse.

Soutenues le 28 Juin 1961 devant la Commission d'Examen.

M. R. GIBERT,	Président
MM. M. NICLAUSE	} Examinateurs
P. LE GOFF	

1961

IMPRIMERIE SCHNEIDER

16, Quai de Rive-Neuve — MARSEILLE

ERRATA

Page 28, tableau I :

à la quatrième ligne, au lieu de :

	1,2	1,452	1,448	2,5	1,039	1,192
lire :	1,2	1,452	1,448	2,5	1,093	1,092

à la huitième ligne, au lieu de

	1,6	1,279	1,227	4,5	0,9464	0,9456
lire :	1,6	1,279	1,277	4,5	0,9464	0,9456

THÈSES

présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
pour obtenir
le Grade de Docteur ès Sciences Physiques
par

André DOGNIN

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur E. N. S. I. C.

PREMIÈRE THÈSE :

**Étude de la viscosité et de la conductibilité thermique
des gaz purs et des mélanges gazeux.**

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté :
Mesure des surfaces par chromatographie gazeuse.

Soutenues le 28 Juin 1961 devant la Commission d'Examen.

M. R. GIBERT,	Président
MM. M. NICLAUSE	} Examinateurs
P. LE GOFF	

1961

IMPRIMERIE SCHNEIDER
16, Quai de Rive-Neuve — MARSEILLE

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

Assesseur : M. ECHEVIN

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM. URION.....	Chimie biologique	MM. DUVAL.....	Chimie
DELSARTE....	Analyse supérieure	COPPENS.....	Radiogéologie
ROUBAULT...	Géologie	FRUHLING....	Physique
VEILLET.....	Biologie animale	LIONS.....	M. P. M.
ECHEVIN.....	Botanique	SUHNER.....	Physique expériment.
WAHL.....	Chimie org. industr.	HILLY.....	Géologie
BARRIOL.....	Chimie théorique	LE GOFF.....	Génie chimique
BIZETTE.....	Physique	CHAPON.....	Chimie biologique
GUILLIEN....	Electronique	HÉROLD... ..	Chimie industrielle
GIBERT.....	Chimie physique	SCHWARTZ...	Exploitation minière
HERVÉ.....	Calcul dif. et intégral	GAYET.....	Physiologie
LEGRAS.....	Mécanique rationnelle	MANGENOT..	Phytopathologie
DAVID.....	Chimie organique ..	MALAPRADE..	Chimie
BOLFA.....	Minéralogie	BONVALET... ..	Mécan. Physique
NICLAUSE... ..	Chimie	HADNI.....	Physique
FAIVRE.....	Physique appliquée	DELAMARE....	
AUBRY.....	Chimie minérale	DEBOUTEVILLE	Zoologie

Maîtres de Conférences :

MM. WERNER	Botanique	MM. GOSSE.....	Génie chimique
GARNIER	Agronomie	CHAMPIER...	Physique
BRUHAT.....	Mathématiques gén.	GAY.....	Chimie biologique
Mme ROIZEN.....	Physique	CLIN.....	Paléontologie
MM. REGNIER.....	Physico-chimie	ROCCI.....	Géologie
KERN.....	Minéralogie	WEISS.....	Physique M. P. C.
WEPPE.....	Minéralogie appliquée	Mme BASTICK.....	Chimie M. P. C.
BERNARD.....	Géologie	MM. VUILLAUME..	Psychophysiologie
ARAGNOL... ..	Mathématiques (prop.)	GUDEFIN....	Electrotechnique
BONVALET ..	Mécanique appliquée	LAFON.....	Phys. (I. S. I. N.)
BASTICK.....	Chimie	MARI.....	Chimie (I. S. I. N.)
RENARD.....	Physique théor. et nucl.	PLAN.....	Math. (I. S. I. N.)
CONDE.....	Zoologie	PIERRET.....	Maître de Conf. adj.

Secrétaire : M. CARON



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON PÈRE,

A MA FEMME,

En témoignage de ma vive affection.

A MON MAITRE,

Monsieur René GIBERT

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy,

Hommages respectueux

PREMIÈRE THÈSE

**Etude de la viscosité
et de la conductibilité thermique
des gaz purs et des mélanges gazeux**

PRELIMINAIRE

Le présent travail nous a été proposé par Monsieur GIBERT, Professeur à la Faculté des Sciences. Il a été effectué dans son laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous exprimons à notre Maître nos remerciements pour l'intérêt qu'il nous a constamment porté et nous l'assurons de notre profonde reconnaissance pour les conseils qu'il nous a prodigués dans tous les domaines.

Nous remercions Monsieur le Professeur NICLAUSE qui a bien voulu s'intéresser à notre deuxième sujet de Thèse malgré ses lourdes charges.

Notre gratitude ira également à Monsieur le Professeur LE GOFF qui, en dépit de ses nombreuses responsabilités, a bien voulu accepter de faire partie de notre Jury.

Nous prions Monsieur LETORT, Professeur Honoraire à la Faculté des Sciences, Directeur Général Scientifique du Centre d'Études et de Recherches des Charbonnages de France, de trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour l'intérêt qu'il a montré à notre travail comme parrain au Centre National de la Recherche Scientifique et comme Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur WAHL pour les facilités que nous avons trouvées à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques sous sa direction.

Nos remerciements iront aussi à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel nous a permis de poursuivre ces recherches.

Nous remercions également Monsieur GOSSE, Maître de Conférences, dont les conseils nous ont été très utiles.

Enfin, nous sommes heureux d'exprimer à tous nos camarades, élèves de Thèse à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, notre gratitude pour l'aide que nous avons trouvée dans les laboratoires de l'Ecole ; que soient tout particulièrement remerciés Messieurs BALESDENT, JAYMOND, VERGNES, VIALARD et VILLERMAUX dont les connaissances nous ont été très précieuses.

INTRODUCTION

Prévoir les conductibilités thermiques des mélanges gazeux est un problème qui préoccupe depuis longtemps les chercheurs.

En effet, c'est en 1904 que Wassiljewa (67) expose la première relation permettant de calculer les conductibilités des mélanges binaires. D'ailleurs, les premières mesures de conductibilités des gaz purs datent du début de ce siècle.

Depuis, de nombreux chercheurs ont fait des mesures expérimentales ou ont indiqué des relations permettant de calculer « à priori » les conductibilités de mélanges.

Souvent ces chercheurs essayent de rattacher les conductibilités ou les viscosités au potentiel de forces d'interaction moléculaire. C'est cette voie que, nous aussi, nous avons suivie.

Notre exposé sera divisé en quatre parties.

Dans la première partie, nous tentons de représenter les « coefficients de transport » des gaz purs, (viscosités, conductibilités thermiques, coefficients de self-diffusion), à l'aide du potentiel d'interaction moléculaire de Lennard-Jones.

Puis, dans la deuxième partie, nous abordons le cas des viscosités et des conductibilités thermiques des mélanges gazeux. Pour cela nous utilisons, soit des relations théoriques, soit des formules empiriques dont, souvent, les coefficients peuvent se calculer « à priori ».

Nous avons été amenés à effectuer des mesures de conductibilités thermiques sur des mélanges gazeux binaires ; c'est dans la troisième partie que nous exposons nos résultats et que nous décrivons l'appareil qui nous a permis de les obtenir.

Enfin, dans la quatrième partie de notre exposé, nous faisons une étude systématique des échanges de chaleur dans notre appareil. Bien entendu, l'instrument de mesure que nous avons construit peut être utilisé pour analyser des mélanges gazeux. Dans l'annexe, nous exposons rapidement les résultats qu'il nous a permis d'obtenir dans ce domaine.

PREMIÈRE PARTIE

Représentation des propriétés des gaz purs non polaires

CHAPITRE I

Le potentiel de forces intermoléculaires

CHAPITRE II

Méthode « Globale » de calcul des paramètres du potentiel.

Ses conséquences

CHAPITRE III

Cas de l'hydrogène

CONCLUSION

INTRODUCTION

Les viscosités et les conductibilités thermiques des gaz purs sont intimement liées aux forces intermoléculaires. A partir des valeurs expérimentales de l'une de ces propriétés macroscopiques, il est possible d'obtenir des renseignements précieux sur le potentiel des forces intermoléculaires. Inversement, si l'on connaît ce potentiel, on peut calculer les viscosités et les conductibilités thermiques des gaz purs et également des mélanges gazeux.

Ces quelques phrases constituent un résumé de la première partie du présent travail dont le contenu détaillé est le suivant ;

- Dans un premier chapitre, nous choisissons un potentiel de forces intermoléculaires et nous justifions ce choix (nous excluons le cas des gaz polaires).

Puis nous exposons très brièvement les méthodes utilisées jusqu'à présent pour le calcul des deux constantes qui interviennent dans ce potentiel,

- Dans un deuxième chapitre, nous développons la méthode de calcul de ces deux constantes que nous avons mise au point.

Puis, nous exposons les raisons qui nous font préférer cette méthode aux deux autres.

- Dans le deuxième chapitre, nous avons écarté le cas de l'hydrogène. Aussi dans le troisième chapitre nous nous occupons de ce cas où les températures réduites sont élevées. Nous examinons les conséquences de ces calculs pour les autres gaz.
-

CHAPITRE I

Le potentiel de forces intermoléculaires.

1. — Choix d'un potentiel de forces.

Il est bien connu que deux molécules s'attirent lorsqu'elles sont éloignées et se repoussent quand elles sont rapprochées.

Le potentiel $\varphi(r)$ dont dérivent les forces intermoléculaires comprendra donc deux termes :

- un terme tenant compte de l'attraction des deux molécules ;
- un terme tenant compte de la répulsion de ces molécules.

Bien entendu, pour passer du potentiel φ aux forces $F(r)$, on utilisera les relations classiques :

$$F(r) = - \frac{d\varphi}{dr} \text{ et } \varphi(r) = \int_r^{+\infty} F(r) dr. \quad (I.1)$$

Ceci posé, les trois potentiels qui sont le plus fréquemment utilisés sont les suivants :

1^o — Le potentiel de Lennard-Jones (6-12)⁽¹⁾ qui peut s'écrire :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (I.2)$$

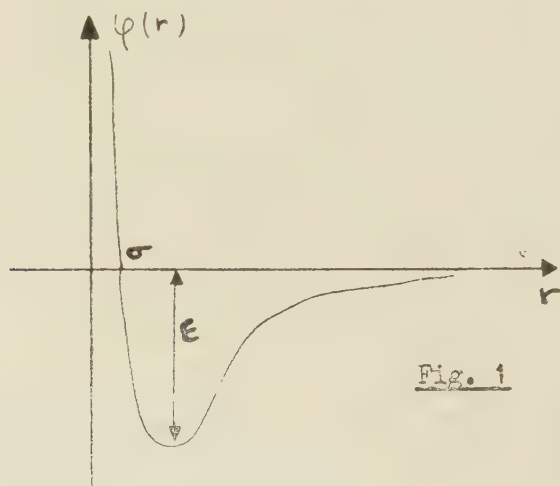
Les deux paramètres de ce potentiel, ε qui a les dimensions d'une énergie et σ qui a les dimensions d'une longueur, sont les constantes caractéristiques du gaz considéré.

Nous voyons facilement que si les molécules sont très éloignées ($r \gg \sigma$), la force attractive en r^{-6} est prédominante ; elle rend bien compte de l'attraction de deux dipôles induits.

Au contraire, dans le cas où r devient beaucoup plus petit que σ , c'est la force de répulsion en r^{-12} qui est la plus importante : ce type de force décrit correctement les forces répulsives entre de nombreuses molécules, mais ce n'est qu'une approximation commode au point de vue mathématique. Etant donné la dispersion des résultats expérimentaux sur le deuxième coefficient du viriel, sur les coefficients de diffusion mutuelle ou de self-diffusion, et même sur les viscosités et les conductibilités thermiques, nous nous contenterons de cette approximation : en effet, nous ne serions pas en mesure de vérifier avec certitude une approximation qui serait théoriquement plus rigoureuse, comme nous allons le voir plus loin.

Enfin, nous voyons que si $r = \sigma$, $\varphi(r) = 0$: donc σ représente la distance minimum de deux molécules qui subissent une collision avec une énergie cinétique initiale relative égale à zéro ; de ce fait on appelle couramment σ : diamètre de collision.

Le paramètre ε représente l'énergie d'attraction intermoléculaire maximum, comme l'indique la figure 1.



20 — Le potentiel de Buckingham-Corner ⁽²⁾,

Avec ce potentiel de forces, nous avons :

$$\varphi(r) = b \exp. \left[-\alpha (r/r_m) \right] - (c r^{-6} + c' r^{-8}) \exp. \left[-4 \left(\frac{r_m}{r} - 1 \right)^3 \right] \text{ pour } r \leq r_m.$$

$$\varphi(r) = b \exp. \left[-\alpha (r/r_m) \right] - (c r^{-6} + c' r^{-8}) \text{ pour } r \geq r_m \quad (I.3)$$

$$\text{où : } b = \left[-\varepsilon + (1 + \beta) c r_m^{-6} \right] \exp. \alpha$$

$$c = \varepsilon \alpha r_m^6 / \left[\alpha (1 + \beta) - 6 - 8\beta \right]$$

$$c' = \beta r_m^2 c.$$

Nous avons dans ce cas, quatre paramètres : ε qui est la valeur du potentiel à son minimum, r_m qui est la valeur de r lorsque $\varphi(r)$ est minimum, et les deux paramètres α et β (α est en général voisin de 13,5).

Ce potentiel implique une force de répulsion exponentielle et une force d'attraction comprenant l'attraction de deux dipôles induits ($\propto r^{-6}$) et l'attraction d'un dipôle induit sur un quadrupôle induit ($\propto r^{-8}$).

3o — Le potentiel de Buckingham modifié (2)

Ce potentiel peut se représenter par les équations suivantes :

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1-6} \alpha \left[\frac{6}{\alpha} \exp. \left(\alpha \left[1 - \frac{r}{r_m} \right] \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \text{ pour } r \geq r_{\max.} \quad (1,4)$$

$$\varphi(r) = \infty \quad \text{pour } r \leq r_{\max.}$$

où : $r_{\max.}$ est la valeur de r pour laquelle $\varphi(r)$ a un maximum relatif.

Nous avons, dans ce cas, une forme de potentiel faisant intervenir trois constantes : ε , r_m et α ; ces trois constantes ont la même signification que dans le potentiel de Buckingham-Corner.

Nous connaissons maintenant trois formes de potentiel de forces d'interaction moléculaire. Nous allons devoir choisir un potentiel qui nous servira dans tous nos calculs.

Coremans et ses Collaborateurs⁽³⁾ ont mesuré les viscosités de l'Hélium, du Néon, de l'Hydrogène et du Deutérium au-dessous de 80° K. Pour représenter ces viscosités, en tenant compte des corrections quantiques, ils ont utilisé : le Potentiel de Lennard-Jones, le Potentiel de Buckingham-Corner et le Potentiel de Buckingham modifié. Ils constatent que ce dernier est en défaut dans le cas de l'Hélium et que le deuxième ne représente pas correctement les viscosités de l'Hydrogène.

Mason et Rice⁽⁴⁾ remarquent que les potentiels de Lennard-Jones et de Buckingham modifié permettent, l'un comme l'autre, de représenter correctement le deuxième coefficient du viriel, les viscosités, les conductibilités thermiques, les coefficients de self-diffusion et les coefficients de diffusion thermique. De plus, il convient de remarquer que le potentiel de Lennard-Jones donne lieu à des calculs mathématiques beaucoup plus simple que l'autre.

K. P. Srivastava⁽⁵⁾ détermine les paramètres du potentiel de Lennard-Jones et du potentiel de Buckingham modifié à partir du coefficient de diffusion thermique dans le cas des mélanges A-He, A-Xe, Ne-Xe. Puis il recalcule ce coefficient à l'aide des paramètres ainsi obtenus.

Il remarque que, à basse température, le potentiel de Lennard-Jones est meilleur, alors que à haute température le potentiel de Buckingham modifié représente dans certains cas, les résultats expérimentaux avec une meilleure approximation. Étant donné que les expériences à haute température sont toujours entachées d'erreur, ce fait ne nous semble pas une contradiction formelle pour le potentiel de Lennard-Jones.

Amdur et Schatzki⁽⁶⁾ et Amdur, Ross et Mason⁽⁷⁾ remarquent que l'on ne peut, avec le potentiel de Lennard-Jones, obtenir un seul

système de paramètres rendant compte de toutes les propriétés de transfert (transfert de masse, de moment ou d'énergie calorifique) d'un gaz. Les auteurs remarquent qu'il en est de même avec le potentiel de Buckingham modifié.

Ces résultats ne doivent pas nous étonner : ils sont dus, d'une part, au mode de calcul des constantes du potentiel, et, d'autre part, au fait que les deux potentiels ne sont qu'une approximation. De plus, nous verrons dans le chapitre suivant que, en adoptant le potentiel de Lennard-Jones, nous arrivons à représenter correctement les coefficients de diffusion, les viscosités et les conductibilités ; mais il est nécessaire de calculer les constantes d'une manière correcte et, le plus possible, indépendante des erreurs expérimentales.

Par conséquent **dans tout ce qui va suivre, nous adopterons, comme potentiel des forces intermoléculaires, le potentiel de Lennard-Jones**, car il permet de représenter les « propriétés de transfert » des gaz avec une approximation comparable aux erreurs expérimentales observées dans les mesures de ces mêmes propriétés. Les autres potentiels donnent parfois des résultats meilleurs et souvent des résultats moins bons : mais il nous semble illusoire de trancher d'une manière définitive tant que les expériences ne seront pas rendues plus précises.

De plus, nous verrons au chapitre suivant que les résultats obtenus avec le potentiel de Lennard-Jones, sont améliorés, dans bien des cas, si l'on calcule les deux constantes par la méthode que nous exposerons.

Enfin, il est bon de rappeler que le potentiel adopté donne lieu à des calculs mathématiques et numériques plus simples que les deux autres,

2. — Méthodes classiques de calcul des constantes de Lennard-Jones.

L'équation (1.2) nous donne la forme du potentiel de forces ; mais elle contient deux paramètres σ et $\frac{\epsilon}{k}$ qu'il est nécessaire de calculer avant de passer aux applications numériques. Aussi dans ce paragraphe nous allons décrire, très rapidement, les deux méthodes les plus courantes de calcul de ces paramètres.

a) Calcul des constantes à partir de deux viscosités.

Cette méthode est exposée dans la référence (8).

En première approximation, la théorie cinétique nous donne :

$$\left[\eta \right]_1 = 266,93 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (1,5)$$

où : η est la viscosité en g/cm. sec.,

$[\eta]_1$ représente la première approximation de η ,

M est la masse moléculaire.

T est la température absolue en $^{\circ}K$

σ est le diamètre de collision en $\text{\AA}$,

$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$, est la "température réduite"

où k est la constante de Boltzmann,

et ε est le paramètre d'énergie du potentiel de

Lennard-Jones.

Dans l'équation (I,5), $\Omega^{(2,2)*}$ est égal à $\Omega^{2,2}/\Omega^{2,2}$ sphères rigides.

C'est donc le quotient de deux intégrales de collision, le numérateur se rapportant aux molécules réelles, le dénominateur se rapportant aux molécules gazeuses considérées comme des sphères rigides. Ces intégrales de collision peuvent se calculer à partir des coefficients du polynôme de Sonine : or ces derniers sont calculables si l'on connaît $\varphi(r)$, le potentiel intermoléculaire.

Nous avons utilisé pour le calcul de ces intégrales de collision, les valeurs numériques de la référence (9).

Si l'on veut calculer la viscosité à la $n^{\text{ième}}$ approximation, nous avons :

$$[\eta]_n = [\eta]_1 \cdot f_{\eta}^{(n)}(T^*) \quad (I,6)$$

En général, on va jusqu'à la troisième approximation.

La fonction $f_{\eta}^{(3)}$ varie lentement avec T^* et est égale à 1 avec une erreur maximum de 5 %, Ses valeurs sont données dans la référence (10),

Ceci posé, supposons connues par l'expérience deux valeurs de la viscosité d'un gaz : η_1 à la température T_1 et η_2 à la température T_2 ,

Définissons la quantité $K_{\eta} = \left[\frac{\eta_2}{\eta_1} \right]_{\text{expér.}} \cdot \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}}$;

cette quantité nous est connue, mais doit être égale d'après (I,6) à

$$\frac{\Omega^{(2,2)*}(T_1^*)}{\Omega^{(2,2)*}(T_2^*)} \cdot \frac{f_{\eta}^{(3)}(T_2^*)}{f_{\eta}^{(3)}(T_1^*)} ; \text{ or cette dernière quantité ne dépend}$$

plus que de $\frac{\varepsilon}{k}$.

Sachant qu'une approximation grossière de $\frac{\varepsilon}{k}$ est donnée par

$\varepsilon/k = 1,5 T_b$, (où T_b est la température absolue d'ébullition), il nous reste à résoudre par approximations successives l'équation :

$$K\eta = \frac{\Omega(2,2)^*(T_1^*)}{\Omega(2,2)^*(T_2^*)} \cdot \frac{f\eta(T_2^*)}{f\eta(T_1^*)} \quad (1,7)$$

Ensuite pour déterminer σ , il suffit de résoudre l'équation (1,6) pour T_1 , ou pour T_2 .

Cette méthode est particulièrement simple, mais elle oblige à faire un choix, souvent arbitraire, de deux viscosités ; elle est donc entachée d'erreurs.

b) Calcul des paramètres par la méthode de Lennard-Jones.

Cette méthode est exposée dans les références (11) et (12).

Elle peut s'appliquer en utilisant des mesures de viscosités, de conductibilités thermiques ou de coefficient de diffusion.

Nous l'exposerons rapidement dans le cas des viscosités. Considérons l'équation (1,6)

$$\left[\eta \right]_3 = 266,93 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega(2,2)^*(T^*)} \cdot f\eta^{(3)}$$

Nous avons immédiatement :

$$\log \left(\frac{\eta}{T^{\frac{1}{2}}} \right) = \log \frac{f\eta^{(3)}}{\Omega(2,2)^*(T^*)} - 2 \log \sigma + \log (266,93 \cdot 10^{-7} \cdot M^{\frac{1}{2}}) \quad (1,8)$$

de même on a :

$$\log T = \log T^* + \log \left(\frac{\varepsilon}{k} \right) \quad (1,9) \text{ d'après la définition de } T^*.$$

Par conséquent, si l'on porte sur le même graphique,

$$\text{— d'une part la courbe expérimentale : } \log \left(\frac{\eta}{T^{\frac{1}{2}}} \right) = f(\log T)$$

$$\text{— d'autre part la courbe théorique : } \log \frac{f\eta^{(3)}}{\Omega(2,2)^*(T^*)} = f(\log T^*),$$

nous voyons immédiatement que ces deux courbes se déduisent par translation. Les projections du vecteur translation nous donnent immédiatement σ et $\frac{\varepsilon}{k}$.

Cette méthode exige un graphique, et, dans bien des cas, le vecteur translation est délicat à déterminer correctement.

3. — Conclusions.

Pour résumer ce qui précède, nous pouvons dire que nous sommes maintenant en possession d'une expression du potentiel de forces intermoléculaires. Nous avons rapidement exposé deux méthodes possibles de calculs des paramètres σ et $\frac{\varepsilon}{k}$.

Nous devons remarquer que de nombreux auteurs, F. G. Keyes (13), B. N. Srivastava et M. P. Madan (14), (15), (16) notamment, trouvent que si la température augmente, les valeurs trouvées pour $\frac{\varepsilon}{k}$ croissent et celles de σ diminuent. Ces auteurs en arrivent à choisir un couple de valeurs numériques des paramètres par intervalle de 100° environ. Ceci ne doit pas nous étonner : le potentiel de Lennard-Jones n'étant qu'une approximation, on est conduit à « faire varier les constantes » pour le rendre plus proche de la réalité physique. Nous allons voir au chapitre suivant que, en utilisant une méthode globale de détermination de ces constantes, cet inconvénient disparaît en partie.

CHAPITRE II

Méthode « globale » de calcul des paramètres du potentiel.

SES CONSÉQUENCES.

1. — Principes de la méthode. — Résultats.

Nous avons déjà résumé cette méthode dans la référence (17). Nous allons cependant l'exposer à nouveau, en y joignant des valeurs numériques qui ne se trouvaient pas dans la référence citée.

Cette méthode est basée sur les deux formules (I,5) et (I,6) que nous rappelons ici

$$\left[\eta \right] = 266,93 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \cdot \Omega(2,2)^* (T^*)} \quad (I,5)$$

$$\left[\eta \right]_3 = \left[\eta \right]_1 \cdot f_{\eta}^{(3)}. \quad (I,6)$$

$f_{\eta}^{(3)}$ est une fonction compliquée des intégrales de collision réduites. Elle a été calculée par J. O. Hirschfelder et ses collaborateurs et, comme nous l'avons déjà remarqué au premier chapitre, elle est égale à 1 avec une erreur maximum de 8 ‰. Comme cet écart est de l'ordre des erreurs expérimentales, nous conserverons la formule (I,5) pour représenter les viscosités des gaz purs.

Ceci posé, nous avons remarqué que l'intégrale de collision $\Omega(2,2)^* (T^*)$, dont les valeurs calculées se trouvent à la référence (9), peut se représenter par la formule :

$$\Omega(2,2)^* (T^*) = 0,7630 + \frac{0,8218}{T^*} \quad \text{pour } 0,9 \leq T^* \leq 5 \quad (I,10)$$

L'erreur que l'on commet en adoptant la formule (I,10) est au maximum de 3 ‰ dans l'intervalle de température réduite indiqué.

Le tableau I, nous donne comparativement les valeurs rigoureuses de cette intégrale de collision et les valeurs calculées par la formule (I,10).

Tableau I.

T^*	$\Omega(2,2)^* (T^*)$ rigoureux	$\Omega(2,2)^* (T^*)$ (I,10)	T^*	$\Omega(2,2)^* (T^*)$ rigoureux	$\Omega(2,2)^* (T^*)$ (I,10)
0,9	1,675	1,676	1,8	1,221	1,220
1,0	1,587	1,585	1,9	1,197	1,196
1,1	1,514	1,510	2,0	1,175	1,174
1,2	1,452	1,448	2,5	1,039	1,192
1,3	1,399	1,395	3,0	1,039	1,037
1,4	1,353	1,350	3,5	0,9999	0,9978
1,5	1,314	1,311	4,0	0,9700	0,9685
1,6	1,279	1,227	4,5	0,9464	0,9456
1,7	1,248	1,246	5,0	0,9269	0,9274

L'équation (I,5) se transforme immédiatement :

$$\sigma^2 \Omega(2,2)^* (T^*) = 266,93 \cdot 10^{-7} \cdot M^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{T^{\frac{1}{2}}}{\eta} \quad (I,11)$$

Posons $K = 266,93 \cdot 10^{-7} \cdot M^{\frac{1}{2}}$

Les formules (I,11) et (I,10) combinées nous donnent :

$$\sigma^2 \left(0,7630 + \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{0,8218}{T} \right) = K \frac{\sqrt{T}}{\eta} \quad (I,12)$$

à condition que $0,9 \leq T^* \leq 5$.

Le premier membre de (I,12) représente l'équation d'une droite quand la variable est $1/T$.

Donc, si à partir des valeurs expérimentales des viscosités des gaz purs, on construit la courbe $K \frac{\sqrt{T}}{\eta} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on doit avoir une portion de cette courbe qui est un segment de droite. C'est bien ce que l'on observe, comme le prouve l'exemple de la figure I, qui nous montre le cas de l'oxygène,

Remarquons d'ailleurs que nous retrouvons ainsi la formule de Sutherland, qui donne les viscosités en fonction des températures absolues.

Pour tracer ces courbes, nous nous sommes servis principalement des valeurs se trouvant aux références (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25), (26), (27).

Dans l'intervalle de linéarité considéré, nous avons donc :

$$K \frac{\sqrt{T}}{\eta} = a + \frac{b}{T} \quad (I,13)$$

Pour déterminer a et b, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés afin d'éliminer toute erreur graphique.

En combinant à présent les équations (I,12) et (I,13), il vient immédiatement ;

$$0,7630 \cdot \sigma^2 + \frac{\varepsilon}{k} \cdot \sigma^2 \cdot \frac{0,8218}{T} = a + \frac{b}{T} \quad (I,14)$$

d'où l'on tire σ^2 et $\frac{\varepsilon}{k}$ puisque a et b sont connus,

Le tableau II résume les résultats que nous avons obtenus sur neuf gaz différents :

Tableau II.

Gaz	σ (Å)	$\frac{\varepsilon}{k}$ (°K)	Intervalle de validité (°K)
Ne	2,80	37,1	30 — 190
A	3,411	123,0	100 — 620
O ₂	3,435	112,6	100 — 570
N ₂	3,641	97,5	80 — 490
Air	3,562	111,2	100 — 560
CO	3,690	89,5	80 — 450
CO ₂	4,020	186,4	160 — 940
CH ₄	3,782	145,0	120 — 730
NO	3,469	119,4	100 — 600

La première constatation qui s'impose, en examinant le tableau II, est que, sauf dans le cas du Néon, la température ordinaire est toujours comprise dans le domaine de validité. Pour les gaz légers, c'est-à-dire pour l'Hydrogène, l'Hélium et le Néon, ce n'est pas le cas. Nous examinerons ces exceptions, dues au fait que $\frac{\varepsilon}{k}$ est petit, dans le chapitre suivant. De plus nous nous rendons compte immédiatement que les valeurs trouvées sont en quelque sorte des valeurs moyennes valables dans tout l'intervalle considéré : or cet intervalle a couramment une étendue de 400° K. Ceci nous libère en partie de la nécessité de faire varier τ et $\frac{\varepsilon}{k}$ lorsque T varie : et cependant les « propriétés de transfert » des gaz sont représentées avec une bonne approximation comme nous allons le voir plus loin,

Ajoutons que le calcul tient compte de toutes les valeurs expérimentales de la viscosité du gaz considéré, dans l'intervalle de validité : il élimine donc le choix arbitraire de deux valeurs particulières.

Enfin, les constructions graphiques, comme la figure I par exemple, ne sont faites que pour déterminer l'intervalle de linéarité. Ensuite, les coefficients a et b sont calculés par la méthode des moindres carrés : toute incertitude graphique se trouve donc automatiquement éliminée.

2. — Calcul des viscosités, des conductibilités thermiques et des coefficients de diffusion à l'aide des paramètres déterminés précédemment.

Les paramètres, que nous venons de calculer, déterminent complètement le potentiel d'interaction moléculaire des gaz purs. Comme nous l'avons vu au début du premier chapitre, nous sommes maintenant en mesure de calculer toutes les « propriétés de transport » de ces gaz.

Nous allons le faire comme justification « à posteriori » de notre méthode. Bien entendu, nous n'allons pas exposer toutes les propriétés des neuf gaz étudiés, mais seulement quelques-unes d'entre elles, choisies au hasard.

a) Calcul des viscosités.

Nous allons recalculer les viscosités de l'Oxygène, du Méthane et de l'Azote à l'aide des paramètres du tableau II.

Ce calcul sera fait à l'aide la formule (I.5).

Pour les deux premiers gaz nous ferons le même calcul, avec la formule (I.6), à l'aide des valeurs de τ et $\frac{\varepsilon}{k}$ se trouvant à la référence (25) (ces valeurs sont calculées à l'aide de deux viscosités). Nous comparons ensuite les erreurs quadratiques moyennes obtenues dans chaque cas, d'une part à l'intérieur de l'intervalle de linéarité et d'autre part, sur toutes les mesures expérimentales,

Tableau III.

Méthane (pression atmosphérique).

Les valeurs la colonne 3 sont obtenues avec,

$$\sigma = 3,782 \text{ \AA} \text{ et } \frac{\varepsilon}{k} = 145,0^\circ\text{K} \quad (\text{méthode globale})$$

Les valeur des colonnes 4 et 5 sont obtenues respectivement,

$$\text{avec : } \sigma = 3,796 \text{ \AA} \text{ et } \frac{\varepsilon}{k} = 144^\circ\text{K} \text{ (référence (28))}$$

$$\text{et; } \sigma = 3,882 \text{ \AA} \text{ et } \frac{\varepsilon}{k} = 137^\circ\text{K} \text{ (référence (28))}$$

1	2	3	4	5
T°K	η exp. 10^{-6} poises	η calc.	η calc.	η calc.
90,4	36,70	35,11	34,95	34,27
91,5	35,10	35,5	35,4	34,7
118,6	47,27	46,30	46,11	45,23
132,4	52,50	51,74	51,52	50,54
146,2	57,75	57,15	56,94	55,80
157,45	61,99	61,54	61,28	60,10
170,5	66,76	66,76	66,49	65,07
183,1	71,71	71,55	71,23	69,67
200,06	77,57	77,81	77,48	75,69
215,5	83,60	83,39	83,02	81,06
231,24	88,92	88,91	88,54	86,36
246,1	93,93	94,03	93,63	91,25
260,05	98,67	98,70	98,32	95,75
273,1	104,0	103,0	102,6	99,9
273,1	103,3	103,0	102,6	99,9

1	2	3	4	5
T°K	η exp. 10 ⁻⁶ poises	η calc.	η calc.	η calc.
273,1	103,5	103,0	102,6	99,9
273,2	102,9	103,0	102,6	99,9
273,2	103,00	103,0	102,6	99,9
284,85	106,87	106,79	106,39	103,53
290,1	109,4	108,5	108,1	105,2
293,1	108,7	109,4	109,1	106,1
296,1	107,9	110,4	110,0	107,0
300,00	111,62	111,58	111,18	108,13
330,7	120,5	121,0	120,7	117,2
373,1	133,1	133,4	133,1	129,1
423,1	147,1	147,2	146,9	142,3
473,6	160,5	160,3	160,0	154,9
523,1	172,5	172,5	172,3	166,7
557,1	181,3	180,6	180,3	174,4
653,1	202,6	202,0	201,9	194,9
772,1	226,4	226,4	226,3	218,2

Les erreurs quadratiques moyennes obtenues, dans l'intervalle de linéarité d'une part, et d'autre part pour toutes les valeurs, sont respectivement :

- pour la colonne 3 (méthode globale) ; 0,59 % et 1,10 %
- pour la colonne 4 : 0,68 % et 1,26 %
- pour la colonne 5 : 3,18 % et 3,38 %

Donc, dans le cas du Méthane, les paramètres que nous avons trouvés permettent de calculer les viscosités avec une meilleure approximation que ceux calculés à l'aide de deux viscosités.

Tableau IV.

Oxygène (pression atmosphérique)

Les valeurs de la colonne 2 sont des valeurs expérimentales exprimées en micropoises.

Les valeurs de la colonne 3 sont calculées à l'aide de la formule (I,5) et avec $\sigma = 3,435 \text{ \AA}$ et $\frac{\varepsilon}{k} = 112,6 \text{ }^{\circ}\text{K}$ (méthode globale)

Les valeurs des colonnes 4 et 5 sont calculées à l'aide de la formule (I,6), respectivement avec :

$$\sigma = 3,433 \text{ \AA} \text{ et } \frac{\varepsilon}{k} = 113 \text{ }^{\circ}\text{K} \text{ (référence (28))}$$

et : $\sigma = 3,541 \text{ \AA} \text{ et } \frac{\varepsilon}{k} = 88 \text{ }^{\circ}\text{K} \text{ (référence (28))}$

1	2	3	4	5
T $^{\circ}\text{K}$	η exp,	η calc.	η calc.	η calc.
90,25	69,27	68,44	68,43	73,16
118,81	90,86	90,47	90,39	95,71
131,29	99,94	99,91	99,85	105,06
184,61	137,40	137,56	137,59	141,93
201,49	148,35	148,62	148,73	152,69
215,17	157,37	157,37	157,52	161,11
229,94	166,49	166,53	166,76	169,93
260,11	184,69	184,50	184,88	187,19
273,1	191,0	191,95	192,4	194,3
273,1	192,0	191,95	192,4	194,3
273,16	191,84	192,01	192,43	194,35
285,16	198,80	198,76	199,25	200,80
300,02	207,12	206,89	207,50	208,58
500,1	301,7	301,9	303,7	299,2
550,1	322,0	322,4	324,3	319,5
675,1	369,3	371,0	373,4	366,7
769,1	401,3	405,1	408,0	399,7
881,1	437,0	443,5	446,8	437,1
963,1	461,2	470,3	473,9	462,7
1102,1	501,2	513,8	518,0	504,8

Les erreurs quadratiques moyennes obtenues, d'une part à l'intérieur de l'intervalle de validité de l'équation (1,10), et pour toutes les valeurs expérimentales d'autre part, sont dans ce cas :

pour la colonne 3 (méthode globale) : 0,20 % et 0,90 %
 pour la colonne 4 : 0,40 % et 1,29 %
 pour la colonne 5 : 3,23 % et 2,59 %

Ici encore, les paramètres que nous avons trouvés, représentent mieux les viscosités de l'Oxygène, que ceux calculés à l'aide de deux viscosités.

Enfin, pour en terminer avec les viscosités, nous donnons dans le tableau V les viscosités de l'Azote : les colonnes 2 et 5 donnent les valeurs expérimentales (en micropoises) ; les colonnes 3 et 6 représentent les viscosités calculées avec nos valeurs des paramètres :

$$\sigma = 3,641 \text{ \AA} \text{ et } \frac{\varepsilon}{k} = 97,5 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

Tableau V.

Azote (pression atmosphérique).

1	2	3	4	5	6
T $^{\circ}\text{K}$	η exp.	η calc.	T $^{\circ}\text{K}$	η exp.	η calc.
90,17	63,14	61,24	273,21	166,50	166,75
130,82	89,24	88,24	285,08	171,95	172,32
155,56	104,18	103,97	287,1	173,8	173,3
169,4	112,25	112,19	288,1	173,7	173,7
184,72	121,00	120,99	288,1	174,4	173,7
195,6	127,3	127,1	288,5	174,7	173,9
196,8	127,5	127,7	300,05	178,49	179,18
200,16	129,82	129,59	300,07	178,70	179,21
215,75	138,08	137,97	373,1	211,8	210,2
229,88	145,35	145,35	373,18	212,3	210,2
232,7	146,4	146,8	499,8	255,9	258,2
245,19	153,13	153,10	550,4	272,8	275,9
251,6	156,3	156,3	572,1	279,7	283,2
260,13	160,30	160,46	873,1	366,4	375,6
273,1	167,0	166,7	986,1	393,0	406,7
273,1	167,4	166,7	1098,1	419,2	435,7

L'erreur quadratique moyenne que l'on commet en calculant les viscosités de l'Azote avec nos valeurs de σ et ε/k est de 0,27 % à l'intérieur de l'intervalle de linéarité et de 1,26 % pour toutes les valeurs expérimentales comprises entre 90 et 1100 °K.

b) — Calcul des conductibilités thermiques des gaz purs.

α) Cas des gaz monoatomiques ;

Dans ce cas simple, il n'y a pas d'effet des degrés de liberté internes. La conductibilité peut, de ce fait, se calculer rigoureusement par la théorie cinétique.

On obtient l'équation : (44)

$$\left[\lambda \right]_1 = 1989,1 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega(2,2)^* (T^*)} \quad (\text{I,15})$$

où : $[\lambda]_1$ est la conductibilité calculée à la première approximation et où tous les autres symboles ont la même signification que dans l'équation (I,5).

Si on calcule λ à la 3me approximation, nous aurons une équation analogue à la formule (I,6) :

$$\left[\lambda \right]_3 = \left[\lambda \right]_1 \cdot f_{\lambda}^{(3)} (T^*) \quad (\text{I,16})$$

Dans cette égalité, $f_{\lambda}^{(3)}$ est une fonction des intégrales de collision.

Ses valeurs sont données pour le Potentiel de Lennard-Jones, à la référence (10).

Nous avons fait le calcul des conductibilités de l'argon, à la pression atmosphérique. Pour cela, nous nous sommes servis de la formule (I,16) et des valeurs des paramètres que nous avons calculés, soit

$$\sigma = 3,411 \text{ \AA} \text{ et } \frac{\varepsilon}{k} = 123,0 \text{ }^{\circ}\text{K}.$$

Ces valeurs se trouvent, au tableau VI, aux colonnes (3) et (6). Les colonnes (2) et (5) nous donnent les valeurs expérimentales : (20), (22), (29), (30), (31), (32), (33).

Tableau VI.

Argon (pression atmosphérique).

1	2	3	4	5	6
T °K	λ exp. 10^{-7} C.G.S.	λ calc. (I,16)	T °K	λ exp. 10^{-7} C.G.S.	λ exp. (I,6)
90,2	141	138,0	373,1	508,7	506,9
90,5	142	138,4	373,2	506	507,2
194,7	293	294,2	379,1	512,5	513,3
194,7	291	294,2	444,52	594	578,6
273,0	394	394,7	491,2	614	622,5
273,2	390	395,2	560,68	706	684,2
273,2	394	395,2	579,1	685	700,0
311,1	435	439,8	594,1	729,9	712,9
316,19	450	445,5	654,70	803	762,6

Nous voyons donc que, étant donnée la dispersion des mesures expérimentales, les valeurs calculées concordent avec l'expérience, surtout aux basses températures. Si la température est élevée, les mesures deviennent très délicates : aussi l'écart de 5 %, qui a lieu à 654,7 °K, peut être dû à une incertitude expérimentale.

β) Cas des gaz polyatomiques :

Dans ce cas, il y a une participation des degrés de liberté internes à la conductibilité thermique. Le calcul rigoureux des conductibilités est impossible ; en effet, nous ignorons comment se font les échanges entre l'énergie de translation et l'énergie interne (énergie de rotation et de vibration) au cours des collisions moléculaires.

Eucken (34) le premier a étudié le problème. Il supposait que les échanges d'énergie de translation et d'énergie interne étaient si rares, que l'on pouvait les négliger. Il arrivait alors à la formule classique :

$$\lambda = \lambda_{\text{mono}} \cdot \left(\frac{4}{15} \frac{C_v}{R} + \frac{3}{5} \right) \quad (\text{I.17})$$

Dans cette équation ;

λ_{mono} représente la conductibilité du gaz considéré comme monoatomique.

C_v est la chaleur spécifique molaire à volume constant.

R est la constante des gaz parfaits.

L'expression $\left(\frac{4}{15} \frac{C_v}{R} + \frac{3}{5} \right)$ sera couramment appelée par la suite, « Facteur d'Eucken ».

J.-O. Hirschfelder (35) suppose, au contraire, que toutes les réactions au sein du gaz, et en particulier les transferts entre les énergies de translation et internes, sont rapides. Il arrive ainsi, en faisant certaines approximations supplémentaires, à la formule :

$$\lambda = \lambda_{\text{mono}} \left(0,354 \frac{C_v}{R} + 0,469 \right) \quad (I,18)$$

Mais nous savons bien que chaque collision ne produit pas un échange entre l'énergie de translation et l'énergie interne des molécules gazeuses (36), (37).

Nous devons donc nous attendre à trouver un « facteur d'Eucken » expérimental compris entre les valeurs que nous donnent les équations (I,17 et I,18). C'est d'ailleurs ce qu'avaient déjà trouvé, pour l'Oxygène à 300 °K, Srivastava et Barua (38). Nous allons appliquer ces résultats à l'Oxygène, au gaz Carbonique et au Méthane.

Dans le tableau VII :

- la colonne 3 nous donne les valeurs expérimentales des conductibilités thermiques.
- la colonne 4 réunit les valeurs calculées avec les équations (I,16) et (I,17) : (approximation d'Eucken).
- la colonne 5 donne les valeurs du facteur d'Eucken.
- la colonne 6 donne les valeurs de $\lambda_{\text{exp.}}/\lambda_{\text{mono.}}$
- la colonne 7 donne les valeurs du facteur d'Eucken modifié par Hirschfelder (formule (I,18)).

Tableau VII.

1	2	3	4	5	6	7
Gaz	T °K	λ exp. 10 ⁻⁷ C.G.S.	λ Eucken	Facteur d'Eucken	$\frac{\lambda}{\lambda_{\text{mono}}}$ exp.	Fac.d'Eucken Equ. (I,18)
O ₂	100	215,9	224,2	1,267	1,220	1,354
O ₂	200	437,5	436,5	1,268	1,271	1,355
O ₂	273	583,9	570,0	1,273	1,304	1,362
O ₂	300	635,0	617,8	1,278	1,314	1,365
CO ₂	200	227,2	234,6	1,370	1,326	
CO ₂	273	348,5	343,5	1,487	1,509	1,644
CO ₂	300	398,4	385,0	1,527	1,580	1,699
CH ₄	100	253,6	252,8	1,400	1,404	1,530
CH ₄	200	521,6	507,8	1,407	1,445	1,540
CH ₄	273	733,6	699,8	1,460	1,531	1,596
CH ₄	300	818,6	767,6	1,479	1,577	1,638
CH ₄	380	1122,0	1008,2	1,599	1,780	1,796

La figure II représente la variation de $\frac{\lambda_{\text{exp.}}}{\lambda_{\text{mono.}}}$ en fonction de Cv (les chaleurs spécifiques sont celles des gaz supposés parfaits). Nous voyons que, sauf aux basses températures (cas de l'Oxygène), les valeurs expérimentales sont comprises entre les deux droites représentatives des approximations d'Eucken et de Hirschfelder. De plus, quand la température s'élève, on a tendance à se rapprocher des valeurs données par la formule (I,18).

En résumé, nous ne pouvons conclure d'une manière affirmative : les deux formules donneront des valeurs approchées des conductibilités. Mais si l'on veut, d'une manière précise, des valeurs de conductibilités pour des gaz polyatomiques, il nous semble nécessaire de recourir aux valeurs expérimentales.

c) Calcul des coefficients de « self-diffusion ».

Les coefficients de self-diffusion, à la pression atmosphérique, sont calculables par la théorie cinétique. On obtient l'équation (44) :

$$[\mathcal{D}]_3 = 266,80 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{T^3 / M}}{\sigma^2 \Omega(1,1)^* (T^*)} \cdot \frac{1(3) (T^*)}{\mathcal{D}} \quad (I,19)$$

où : D_3 est le coefficient de self-diffusion (à la troisième approximation) exprimé en cm^2/sec .

σ est le diamètre de collision (en $\text{\AA}$).

$\Omega(1,1)^*, T^*$ est une intégrale de collision analogue à $\Omega(2,2)^*, T^*$.

Ses valeurs se trouvent à la référence (9).

$f^{(3)}_{D_3}$ est une fonction des intégrales de collision.

Ses valeurs se trouvent à la référence (10).

Nous avons calculé ces coefficients pour un certain nombre de gaz. Les valeurs des paramètres que nous avons utilisées sont, bien entendu, celles du tableau II.

Ces chiffres se trouvent réunis dans le tableau VIII.

La colonne 3 de ce tableau contient les valeurs déterminées expérimentalement (40), (41), (42), (43), exprimées en cm^2/sec .

La colonne 4 du même tableau nous donne les valeurs calculées, exprimées dans la même unité.

Tableau VIII.

Coefficient de self-diffusion (pression atmosphérique)

1	2	3		4
Gaz	T °K	D expérimental en cm^2/sec .		D calculé (formule (1,19))
Ne	77,7	0,0492	$\pm$ 0,0004	0,0484
Ne	273,2	0,452	$\pm$ 0,003	0,433
Ne	353,2	0,703	$\pm$ 0,005	0,667
A	77,7	0,0134	$\pm$ 0,0002	0,0134
A	273,2	0,158	$\pm$ 0,002	0,156
A	273,2	0,156	$\pm$ 0,002	0,156
A	353,2	0,249	$\pm$ 0,003	0,248
N ₂	77,7	0,0168	$\pm$ 0,0003	0,0159
N ₂	273,2	0,172	$\pm$ 0,002	0,175
N ₂	273,2	0,185	$\pm$ 0,002	0,175
N ₂	353,2	0,287	$\pm$ 0,009	0,276

1	2	3		4
Gaz	T °K	D expérimental en cm ² /sec.		D calculé (formule (I,19))
O ₂	77,7	0,0153	± 0,0002	0,0155
O ₂	273,2	0,175	± 0,001	0,177
O ₂	273,2	0,187	± 0,003	0,177
O ₂	353,2	0,301	± 0,004	0,280
CH ₄	90,2	0,0266	± 0,0023	0,0213
CH ₄	273,2	0,206	± 0,005	0,189
CH ₄	353,2	0,318	± 0,006	0,303
CO ₂	194,8	0,0516		0,0473
CO ₂	273,2	0,0970		0,0915
CO ₂	312,8	0,1248		0,1185
CO ₂	362,6	0,1644		0,1563

La comparaison des chiffres des colonnes 3 et 4 nous montre que dans de nombreux cas l'accord est très bon. Ceci nous prouve bien que les paramètres déterminés à partir d'une « propriété de transport » peuvent servir à calculer les valeurs d'une autre propriété de transport ; actuellement, on calcule le plus souvent σ et εk à partir des viscosités expérimentales : en effet, ces valeurs sont les plus nombreuses et les plus précises dans la littérature.

d) Dernière justification des paramètres du tableau II.

G. Thodos et ses collaborateurs (45), (46), étudiant plus particulièrement les gaz diatomiques, ont observé une régularité très précieuse.

Désignons par T_r la température réduite, quotient de la température T par la température critique T_c :

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Désignons, de même, par η_r la « viscosité réduite » sous 1 atmosphère, quotient de la viscosité ηT sous 1 atm. à T°K par la viscosité ηT_c sous 1 atm. à la température critique.

Si l'on porte η_r en fonction de T_r à partir des données expérimentales, on constate que la courbe obtenue est la même pour tous les gaz diatomiques étudiés.

Les auteurs construisent la même courbe à l'aide des viscosités calculées par la formule (I,6) et les paramètres σ et ε/k , déterminés avec deux viscosités, qui se trouvent à la référence (28). Ils trouvent également la même courbe pour tous les gaz diatomiques : mais cette courbe, bien que voisine de la première, ne coïncide pas avec elle. Les auteurs en déduisent que les constantes utilisées ne sont pas adéquates.

Aussi, nous avons refait le même calcul avec les constantes σ et $\frac{\varepsilon}{k}$ trouvées au tableau II.

En effet, reprenons l'équation (I,6) :

$$\eta = 266,93 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega(2,2)^* (T^*)} \cdot f\eta^{(3)} \left(\sigma, \frac{\varepsilon}{k}, T \right) \quad (I,6)$$

Il vient immédiatement ;

$$\frac{\eta T}{\eta T_c} = \sqrt{\frac{T}{T_c}} \cdot \frac{\Omega(2,2)^* (T_c^*)}{\Omega(2,2)^* (T^*)} \cdot \frac{f\eta^{(3)} (T^*)}{f\eta^{(3)} (T_c^*)} = \psi \left(T, \frac{\varepsilon}{k} \right) \quad (I,20)$$

Les deux paramètres σ et $\frac{\varepsilon}{k}$ doivent donc vérifier, à la fois, les deux conditions :

$$\eta_{\text{exp.}} = \eta_{\text{calculé}} \quad \boxed{\text{A}}$$

$$\left(\frac{\eta}{\eta T_c} \right)_{\text{exp.}} = \left(\frac{\eta}{\eta T_c} \right)_{\text{calculé}} \quad \boxed{\text{B}}$$

En effet, la condition $\boxed{\text{B}}$, qui ne fait intervenir que $\frac{\varepsilon}{k}$, détermine la bonne valeur de ε . Et ensuite, la vérification de la condition $\boxed{\text{A}}$ donne évidemment la valeur correcte de σ . Au contraire la condition $\boxed{\text{A}}$, seule, peut être vérifiée par deux valeurs légèrement erronées de σ et ε/k , l'une par excès et la deuxième par défaut.

Nous venons de voir dans ce chapitre, les vérifications de la condition $\boxed{\text{A}}$ sur les viscosités et également sur les conductibilités et les coefficients de self-diffusion.

Les calculs dont il est question actuellement, constituent une vérification de la condition $\boxed{\text{B}}$ pour les gaz diatomiques.

Le tableau IX est une illustration de ceci dans le cas de l'Oxygène à une atmosphère.

Les colonnes 2 et 5 nous donnent les valeurs expérimentales de $\eta T / \eta T_c$.

Les colonnes 3 et 6 nous donnent les valeurs calculées par l'équation (I,6).

Tableau IX.

Viscosités réduites de l'Oxygène (pression atmosphérique)

1	2	3	4	5	6
T/T_c	$(\frac{\eta}{\eta T_c})$ expér.	$(\frac{\eta}{\eta T_c})$ calc. (I,6)	T/T_c	$(\frac{\eta}{\eta T_c})$ expér.	$(\frac{\eta}{\eta T_c})$ calc. (I,6)
0,5851	0,5946	0,5865	1,8481	1,7064	1,7077
0,7700	0,7799	0,7754	1,8671	1,7288	1,7216
0,8509	0,8579	0,8563	1,8785	1,7365	1,7300
0,9393	0,9430	0,9423	1,9444	1,7779	1,7781
1,0270	1,0172	1,0252	1,9446	1,7773	1,7783
1,1183	1,1058	1,1095	2,1167	1,8532	1,9005
1,1964	1,1794	1,1796	2,4163	2,1330	2,1025
1,3058	1,2734	1,2749	2,5975	2,2043	2,2188
1,3945	1,3508	1,3504	2,9741	2,4764	2,4480
1,4902	1,4291	1,4294	3,2411	2,5897	2,6014
1,5887	1,5103	1,5084	3,5651	2,7639	2,7789
1,6857	1,5853	1,5846	3,6040	2,7751	2,7988
1,7699	1,6481	1,6490	4,3752	3,1700	3,1997
1,7699	1,6532	1,6490	4,9844	3,4446	3,4951
1,7699	1,6575	1,7103	5,7103	3,7511	3,8276
1,7703	1,6467	1,6496	6,2417	3,9588	4,0597
1,8477	1,7082	1,7071			

Nous voyons donc que, à l'intérieur de l'intervalle où $\Omega(2,2)^*(T^*)$ est une fonction linéaire de $1/T^*$, c'est-à-dire pour $T/T_c < 4,0$, la vérification est celle à laquelle on pouvait s'attendre, compte tenu des erreurs expérimentales. Et même pour les quatre derniers points du tableau, l'erreur maximum est de 2,5 % : cette erreur pourrait s'expliquer par une erreur expérimentale, car la viscosité correspondante a été mesurée à 9630K.

Finalement, dans ce cas, nous pouvons dire que ;

$$\text{pour } 0,9 \leq T^* \leq 5, \quad \frac{[\eta/\eta T_c]_{\text{exp.}}}{[\eta/\eta T_c]_{\text{cal.}}} = 1 \text{ avec une erreur quadratique moy. égale à } 0,71 \%$$

Nous avons effectué les mêmes calculs pour l'Azote, l'Oxyde de Carbone et NO : les erreurs quadratiques moyennes sont respectivement de : 1,10 %, 0,93 % et 0,87 %.

Donc, ceci nous paraît constituer une vérification satisfaisante de la condition $[B]$. De toute façon, nous avons levé l'objection que formulait G. Thodos.

De plus, il nous a paru intéressant de construire la courbe : $\eta/\eta T_c = f(T_r)$. Nous l'avons fait pour les quatre gaz envisagés : le résultat se trouve sur la figure III.

En employant la méthode des moindres carrés sur les logarithmes, nous avons trouvé les équations suivantes :

$$\text{pour } T_r < 1,2 \quad \frac{\eta}{\eta T_c} = 1,076 \cdot \frac{T}{T_c}^{0,968} \quad (I,21)$$

$$\text{pour } T_r > 3 \quad \frac{\eta}{\eta T_c} = 1,206 \cdot \frac{T}{T_c}^{0,6585} \quad (I,22)$$

Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principes d'une nouvelle méthode de calcul des constantes σ et ϵ/k .

Les constantes ainsi trouvées représentent correctement les « propriétés de transport » des gaz à l'intérieur de l'intervalle $0,9 \leq T^* \leq 5$. A l'extérieur de cet intervalle, ces constantes permettent de calculer d'une manière approchée ces mêmes propriétés : cela est d'autant plus intéressant, que c'est aux très basses ou aux très hautes températures, que les mesures expérimentales sont délicates, donc rares.

Enfin, nous avons calculé une courbe donnant les viscosités réduites $\eta/\eta T_c$ en fonction des températures réduites pour les gaz diatomiques.

CHAPITRE III

CAS DE L'HYDROGÈNE.

Dans tout ce qui précède nous n'avons jamais fait mention de l'Hydrogène, Ceci est dû au fait suivant ; la valeur donnée pour ε/k à la référence (28) est de l'ordre de 300°K. Par conséquent, l'intervalle de linéarité, dont nous avons parlé au deuxième chapitre, va de 250°K à 1750°K. Donc en toute rigueur, les paramètres que nous pouvons déterminer dans cet intervalle ne seront plus valables à la température ordinaire. Il semblerait alors nécessaire d'utiliser une autre méthode pour calculer σ et ε/k . Ce sera l'objet de ce chapitre.

1. — Calcul des paramètres par la méthode « globale » du chapitre II.

Nous avons employé la « méthode globale » pour déterminer σ et ε/k dans le cas de l'Hydrogène.

Pour cela nous avons calculé, comme l'indique l'équation (I.11), la fonction $\frac{K \sqrt{T}}{\eta}$ en utilisant les valeurs expérimentales des références

(20), (19). Puis, nous avons porté, sur la figure IV, les variations de cette expression en fonction de $1/T$. Comme nous nous y attendions,

la fonction est de la forme ; $a + \frac{b}{T}$ pour $T < 1700^\circ\text{K}$.

En déterminant l'équation de cette droite, nous avons trouvé :

$$\sigma = 3,005 \text{ Å} \text{ et } \varepsilon/k = 28,1 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Puis, avec ces valeurs et en nous basant sur l'équation (I.5), nous avons recalculé les viscosités de l'Hydrogène dans un intervalle de température allant de 700°K à 11000°K. Ces valeurs se trouvent aux colonnes 3 et 6, au tableau X, alors que les valeurs expérimentales correspondantes se trouvent aux colonnes 2 et 5.

Tableau X.

Viscosités de l'Hydrogène (1 atmosphère)

1	2	3	4	5	6
ToK	η expér. micropoises	η calc. (1,5)	ToK	η expér. micropoises	η calc. (1,5)
74,7	33,6	33,8	286,78	86,88	86,54
77,9	34,5	35,0	299,95	89,56	88,99
89,63	39,22	38,93	300,05	89,60	89,03
89,7	38,8	38,9	327,0	94,1	94,2
90,28	39,09	39,06	352,2	99,3	98,8
117,48	47,41	47,33	373,2	103,0	102,7
131,63	51,30	51,29	373,6	104,6	102,8
132,69	51,54	51,56	422,9	112,1	111,3
145,30	54,86	54,90	425,7	113,1	111,8
155,94	57,57	57,59	473,1	121,5	119,7
169,07	60,61	60,88	473,3	120,7	119,7
184,01	64,14	64,49	572,1	138,1	135,4
200,67	68,26	68,39	575,1	139,2	135,8
216,06	71,77	71,80	685,1	155,4	152,2
231,07	75,11	75,06	763,1	167,2	163,1
244,99	78,11	78,01	874,1	182,9	178,1
259,87	81,30	81,12	986,1	198,2	192,5
273,23	84,17	83,81	1098,1	213,7	206,4

Nous voyons donc que jusqu'à environ 500°K, l'accord est bon. Ensuite, les erreurs augmentent.

Les erreurs quadratiques moyennes que l'on obtient sont :

$$\begin{aligned} E &= 0,48 \% \text{ pour } T \leq 3500\text{K} \\ \text{et } \bar{E} &= 1,29 \% \text{ pour tous les points expérimentaux.} \end{aligned}$$

Remarque.

Pour être absolument rigoureux, nous devrions tenir compte des corrections quantiques aux basses températures. Mais nous avons trouvé que, à 700K, ces corrections influent sur la viscosité dans une proportion de 3 % et que cette proportion devenait inférieure à 1 % pour $T = 900\text{K}$. Aussi, nous avons négligé ces corrections et nous n'avons considéré, pour calculer les paramètres, que les viscosités mesurées à une température supérieure à 900K.

2. L'intégrale $\Omega(2,2)^*(T^*)$ pour $8 \leq T^* \leq 25$.

Etant donné que les paramètres, que nous venons de trouver, ne sont valables rigoureusement qu'aux faibles températures réduites, nous avons cherché à trouver une méthode analogue à la méthode « globale » qui s'appliquerait pour les valeurs élevées de ces températures. Nous allons voir que c'est impossible.

En effet, nous avons remarqué que, si l'on se place dans l'intervalle $8 \leq T^* \leq 25$, l'on peut représenter les variations de $\Omega(2,2)^*(T^*)$ par l'équation :

$$\Omega(2,2)^*(T^*) = 1,1656 \cdot T^{*-0,1504} \quad (I,23)$$

L'erreur maximum obtenue, en calculant l'intégrale de collision par cette formule, est de 0,2 %, alors que l'erreur quadratique moyenne est de 0,08 %.

En combinant les équations (I,23) et (I,5), il vient immédiatement :

$$\eta_{\text{poises}} = 229,01 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\sqrt{M}}{\sigma^2 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{0,1504}} \cdot T^{0,6504} \quad (I,24)$$

Nous voyons que σ et ε/k n'interviennent plus que par le produit $\sigma^2 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{0,1504}$ et non plus séparément ; on ne peut calculer que ce produit.

Première remarque.

Les deux méthodes classiques que nous avons exposées au chapitre I sont, elles aussi inapplicables.

En effet, dans le cas de la première méthode, le rapport $K\eta$ de l'équation (I,7) est alors égal à $\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{0,1504} \cdot \frac{f_{\eta}^{(3)}(T_2^*)}{f_{\eta}^{(3)}(T_1^*)}$

Il ne dépend donc de $\frac{\varepsilon}{k}$ que par l'intermédiaire de $\frac{f_{\eta}^{(3)}(T_2^*)}{f_{\eta}^{(3)}(T_1^*)}$:

mais $f_{\eta}^{(3)}(T^*)$ est égal à 1,0071 pour $T^* = 8$, et cette fonction prend la valeur 1,0077 pour $T^* = 25$.

Le quotient de ces valeurs **extrêmes** est donc égal à 1 à 0,6 %.. près : cet écart est largement inférieur aux erreurs expérimentales. La méthode de calcul des paramètres à partir de deux viscosités est donc inapplicable pratiquement.

Dans le cas de la deuxième méthode, les courbes, à faire coïncider par translation, sont très sensiblement des droites : il devient donc impossible de déterminer un vecteur translation unique.

Deuxième remarque.

Pour $T^* > 25$, on pourrait trouver une formule représentative de $\Omega(2,2)^*(T^*)$ analogue à l'équation (I,23). Etant donné le peu d'intérêt pratique de ce domaine de température, nous n'avons pas effectué les calculs.

3. Représentation des viscosités de l'Hydrogène.

Comme nous venons de le voir, lorsque T^* est supérieur à 8, il est impossible de déterminer les valeurs des paramètres σ et ε/k . Ceci est d'une grande importance pour l'Hydrogène, car dans ce cas $T^* = 8$ correspond à 2400°K environ (pour les autres gaz que nous avons étudiés, cette température correspond grossièrement à 800—1000°K.)

Mais nous avons vu au premier paragraphe du présent chapitre, que les valeurs des paramètres valables aux basses températures nous permettaient, à l'aide de la formule (I,5), de calculer avec une bonne approximation les viscosités de l'Hydrogène jusqu'aux environs de 1000°K. Il est donc possible de sortir de « l'impasse » par ce moyen.

Cependant, la formule (I,24) va nous fournir une deuxième méthode pour calculer les viscosités de l'Hydrogène,

Cette formule peut, en effet, s'écrire ;

$$\eta_{\text{poises}} = 229,01 \cdot 10^{-7} \sqrt{M} \cdot C \cdot T^{0,6504}$$

$$\text{où} \quad C = \sigma^{-2} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{-0,1504} \quad (I,25)$$

Dans le cas de l'Hydrogène, cette équation devient ;

$$\eta_{\text{poises}} = 325,17 \cdot 10^{-7} \cdot C \cdot T^{0,6504} \quad (I,26)$$

Considérons les valeurs expérimentales des viscosités s'échelonnant de 200 à 1100°K et, multiplions le second membre par 1,0073, valeur

moyenne de $f_{\eta}^{(3)}$ dans l'intervalle considéré, l'équation (I,26) devient ;

$$\eta_{\text{poises}} = 32,754 \cdot 10^{-6} \cdot C \cdot T^{0,6504} \quad (\text{I,27})$$

Nous avons comparé cette formule aux résultats des mesures et nous avons constaté que :

— si $C = 0,0674$, on commet une erreur quadratique moyenne de 1,08 % sur les 38 valeurs expérimentales en appliquant la formule (I,27).

— et que si l'on prend $C = 0,0661 + 2,533 \cdot 10^{-6} T$ (équation calculée par la méthode des moindres carrés) la valeur de l'erreur quadratique moyenne s'abaisse à 0,53 %.

Remarque.

En toute rigueur, l'équation (I,25) indique que C est une constante ; nous voyons que, en prenant C variant avec la température, nous améliorons la précision. Cela revient à prendre des valeurs des paramètres variables avec la température : comme l'intervalle considéré couvre 9000K, cela ne doit pas nous étonner.

Enfin, si l'on calcule **directement**, sur les mêmes valeurs expérimentales, une formule du type $\eta = C' T^x$ nous trouvons

$$\eta = 1,964 \cdot 10^{-6} T^{0,669} \quad (\text{I,28})$$

Cette formule rend compte des viscosités expérimentales (38 points échelonnés de 200 à 11000K) avec une erreur quadratique moyenne de 0,45 %.

L'exposant de la formule (I,28) est plus grand que celui de la formule (I,27) : cela revient à dire que, dans un intervalle de température aussi étendu, nous devons prendre des valeurs de σ et ε/k légèrement variables avec la température.

Ce fait est encore plus accusé dans le cas de l'Hélium : en effet, pour ce gaz ε/k est de l'ordre de 100K : donc pour une même variation de température, la température réduite ($T^* = T / \frac{\varepsilon}{k}$) varie encore beaucoup plus que dans le cas de l'Hydrogène.

Remarque.

À la fin du deuxième chapitre, nous avons trouvé que les viscosités réduites des gaz diatomiques (O_2 , N_2 , NO , CO) pouvaient se représenter par la formule (I.22)

$$\frac{\eta}{\eta_{T_c}} = 1,206 \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,658} \quad (\text{I,22}) \quad \text{pour} \quad \frac{T}{T_c} > 3$$

Cette formule est analogue à la formule théorique (I.27) et à la formule expérimentale (I.28) trouvée pour l'Hydrogène. Son exposant, 0,658, est compris entre les deux exposants de ces dernières formules.

4. Conclusion du chapitre.

Pour les valeurs élevées des températures réduites ($T^* \geq 8$), nous avons montré qu'il est impossible de calculer les paramètres du Potentiel de Lennard-Jones.

Dans le cas de l'Hydrogène, où ces températures s'atteignent facilement par l'expérience, nous avons montré que les viscosités peuvent néanmoins se calculer par des formules en T^x .

Il en serait de même pour les coefficients de diffusion. Des calculs préliminaires nous ont en effet montré que l'intégrale $\Omega^{(1,1)*}(T^*)$ pouvait se représenter par une formule analogue à l'équation (I.23) pour les températures réduites élevées.

CONCLUSION de la PREMIERE PARTIE.

Dans ce qui précède, nous avons tenté de représenter les « propriétés de transport » des gaz purs.

Pour cela, nous avons choisi, comme potentiel d'interaction moléculaire, le Potentiel de Lennard-Jones.

Puis nous avons exposé une nouvelle méthode de calcul des paramètres de ce potentiel ; cette méthode, basée sur un grand nombre de valeurs expérimentales, nous semble devoir être préférée aux méthodes classiques si l'on possède suffisamment de résultats de mesures pour l'appliquer à bon escient. Nous avons calculé les paramètres dans le cas de neuf gaz différents ; ensuite nous avons déterminé, à l'aide de ces valeurs, les viscosités, conductibilités et les coefficients de self-diffusion d'un certain nombre de ces gaz : l'accord est satisfaisant.

Enfin nous avons examiné, sur le cas particulier de l'Hydrogène, ce que devenaient ces résultats aux températures réduites élevées. Nous avons démontré que les méthodes classiques de calcul des paramètres du potentiel étaient inapplicables (et pourtant elles sont quelquefois appliquées dans la littérature). Dans ce cas, pour représenter les viscosités, on est obligé de recourir à des formules en T^x qu'il est possible de déterminer, au moins en partie, par la théorie.

DEUXIÈME PARTIE.

**Les viscosités et les conductibilités thermiques
des mélanges gazeux binaires.**

CHAPITRE I

Les conductibilités thermiques des mélanges binaires.

CHAPITRE II

Les viscosités des mélanges binaires.

CONCLUSION.

INTRODUCTION.

Dans la première partie, nous avons considéré les « propriétés de transport » des gaz purs non polaires pour des densités modérées (c'est-à-dire, lorsque les chocs intermoléculaires triples étaient extrêmement rares).

Nous n'avons donc que des collisions entre deux molécules semblables. Nous avons vu que si l'on connaissait le potentiel des forces intermoléculaires, il était possible de calculer les viscosités, les coefficients de self-diffusion et les conductibilités des gaz monoatomiques : la précision obtenue était excellente.

Mais, nous avons relevé une difficulté : lorsque les échanges entre l'énergie de translation et l'énergie interne des molécules intervenaient (cas des conductibilités thermiques des gaz polyatomiques) le calcul **rigoureux** devenait impossible : nous étions obligés de faire des approximations supplémentaires.

Dans la deuxième partie, nous allons tenter de calculer les viscosités et les conductibilités thermiques des mélanges gazeux binaires.

Nous allons avoir à considérer les chocs entre deux molécules différentes. Nous serons donc obligés de faire intervenir les constantes de forces d'interaction entre deux molécules différentes. Nous verrons (cas des viscosités) que cette difficulté peut se résoudre d'une manière satisfaisante.

Mais, dans les cas des conductibilités thermiques d'un mélange binaire, dont un composant au moins est polyatomique, nous aurons des échanges d'énergie de translation et interne entre deux molécules dissimilaires. Pour les molécules identiques le calcul n'était qu'approché ; donc, dans le cas présent, il sera encore moins précis. En conséquence, nous serons obligés de faire intervenir des formules empiriques basées sur les mesures expérimentales.

Dans un premier chapitre, nous envisageons le cas des conductibilités des mélanges gazeux.

Puis, dans le deuxième chapitre, nous exposerons rapidement les calculs que nous avons effectués sur les viscosités.

CHAPITRE I

LES CONDUCTIBILITÉS THERMIQUES DES MÉLANGES BINAIRES.

Prévoir a priori les conductibilités d'un mélange est un problème qui préoccupe depuis longtemps les chercheurs. Ceci ne doit pas nous étonner, car une méthode fondamentale d'analyse des gaz est basée sur la conductibilité thermique. Souvent d'ailleurs, les appareils d'analyse sont étalonnés expérimentalement : mais nous verrons dans l'Annexe n° 1 que, connaissant les conductibilités d'un mélange binaire, on peut en déduire la réponse d'un appareil en fonction de la composition du mélange. De toute façon, avant de mettre en œuvre une analyse, il est bon de connaître la variation de la conductibilité en fonction du titre, afin de prévoir les performances de l'appareil. Tout ceci trouve son application en chromatographie gazeuse, où les détecteurs sont très souvent des détecteurs basés sur les conductibilités thermiques.

Les conductibilités thermiques des mélanges gazeux binaires ont donc une grande importance. Nous allons traiter ce problème dans le présent chapitre.

1. Les différentes formules utilisées.

Nous ferons tout d'abord une classification entre les différentes formules que l'on peut employer.

- Nous appellerons « formule théorique » une équation découlant de la théorie, pouvant être appliquée directement pour le calcul des conductibilités de mélange. Une telle formule nécessitera cependant la mesure des conductibilités des constituants.

Exemple : Formule de Hirschfelder. (II,4)

- une **Formule « à priori »** sera une relation dont la forme est théorique, mais dont certains coefficients ou exposants auront été déterminés par comparaison avec des résultats expérimentaux. Une telle formule permettra cependant de calculer directement des conductibilités de mélange en connaissant uniquement les conductibilités des constituants.

Exemple : Formule de Lindsay et Bromley. (II,6), (II,7).

- Nous qualifierons de « **Formule d'interpolation** » une équation représentant des résultats expérimentaux existants. Une telle formule contiendra un ou plusieurs coefficients qu'il faudra calculer, dans chaque cas, par comparaison avec l'expérience.
Exemple ; Formule quadratique (II,8).

a) Formule théorique de Hirschfelder.

Cette formule est basée sur le potentiel des forces intermoléculaires. Comme dans la première partie, nous utiliserons exclusivement le Potentiel de Lennard-Jones (équation (I,2)).

Nous avons besoin pour écrire cette formule ;

— des paramètres σ et $\frac{\varepsilon}{k}$ relatifs aux deux corps purs,

— des paramètres σ_{12} et $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ relatifs à l'interaction des deux molécules différentes.

Les deux premiers ont été déterminés dans la première partie. Il nous faut calculer les seconds.

On pourrait les déduire de mesures de coefficients de diffusion : mais ces mesures sont trop peu nombreuses et ne sont pas toujours assez précises pour permettre de le faire d'une manière générale.

Aussi, nous avons préféré utiliser les deux équations approchées suivantes :

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{II},1)$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \quad (\text{II},2)$$

La formule (II,1) est rigoureuse pour des molécules assimilables à des sphères rigides.

La formule (II,2) est basée sur une interprétation simplifiée des forces de dispersion de London, en fonction des polarisabilités des molécules.

Ceci posé, on arrive à la formule suivante, valable pour des mélanges de gaz monoatomiques (44) :

$$\left[\lambda_{\text{mél.}} \right]_1 = \frac{1 + Z\lambda}{X\lambda + Y\lambda} \quad (\text{II},3)$$

$$\text{où ; } X\lambda = \frac{x_1^2}{[\lambda_1]_1} - \frac{2x_1x_2}{[\lambda_{12}]_1} + \frac{x_2^2}{[\lambda_2]_1}$$

$$Y\lambda = \frac{x_1^2}{[\lambda_1]_1} \cdot U^1 + \frac{2x_1x_2}{[\lambda_{12}]_1} \cdot U_y + \frac{x_2^2}{[\lambda_2]_1} \cdot U^2$$

$$Z\lambda = x_1^2 \cdot U^1 + 2x_1x_2 \cdot U_z + x_2^2 \cdot U^2$$

Dans ces équations :

— $[\lambda_{\text{mel}}]_1$ représente la conductibilité du mélange (à la première approximation).

— $[\lambda_1]_1$ et $[\lambda_2]_1$ sont les conductibilités des gaz purs. (à la première approximation) (I,15).

$$- [\lambda_{12}]_1 = 1959,1 \cdot 10^{-7} \sqrt{T} \frac{(M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*} (T^*)}$$

représente la conductibilité d'un gaz pur hypothétique de masse moléculaire $\frac{2 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)}$,

et dont les paramètres seraient σ_{12} et $\frac{\epsilon_{12}}{k}$.

— x_1 et x_2 sont les fractions moléculaires des gaz 1 et 2 dans le mélange.

$$- U^1 = \frac{4}{15} A^*_{12} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B^*_{12} + 1 \right) \frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{2} \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2}$$

$$- U^2 = \frac{4}{15} A^*_{12} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B^*_{12} + 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \frac{(M_2 - M_1)^2}{M_1 M_2}$$

$$- U_y = \frac{4}{15} A^*_{12} \frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} \cdot \frac{[\lambda_{12}]_1^2}{[\lambda_1]_1 [\lambda_2]_1} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B^*_{12} + 1 \right) - \frac{5}{32 A^*_{12}} \left(\frac{12}{5} B^*_{12} - 5 \right) \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2}$$

$$- U_z = \frac{4}{15} A^*_{12} \left[\frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} \left(\frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_1]_1} + \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_2]_1} \right) - 1 \right] - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B^*_{12} + 1 \right)$$

— A^*_{12} , B^*_{12} , dépendant de $T^*_{12} = \frac{k T}{\epsilon_{12}}$, sont des fonctions des différentes intégrales de collision ; leurs valeurs numériques se trouvent à la référence (58),

— M_1 et M_2 sont les masses moléculaires des gaz 1 et 2.

La formule (II,3), dont la complexité est évidente, nous donne la conductibilité des mélanges de deux gaz monoatomiques.

Dans le cas des mélanges des gaz polyatomiques, Hirschfelder (59) a donné tout récemment un traitement théorique de la question.

Il suppose que :

— chaque état quantique d'une substance pure est une espèce chimique distincte ;

- en chaque point, la composition du mélange fictif ainsi défini est en équilibre à la température du point considéré ;
- le coefficient de diffusion binaire de toutes les espèces moléculaires est le même ;
- et enfin, les collisions non adiabatiques ne perturbent pas d'une manière sensible les fonctions de distribution moléculaires.

En faisant ces hypothèses, l'auteur arrive à la formule

$$-\lambda_{\text{mel.}} = \lambda_{\text{mel. mono}} + \frac{\lambda_1 - \lambda_{1 \text{ mono.}}}{1 + \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{\mathcal{D}_1}{D_{12}}} + \frac{\lambda_2 - \lambda_{2 \text{ mono.}}}{1 + \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{\mathcal{D}_2}{D_{12}}} \quad (\text{II,4})$$

Dans cette équation :

- $\lambda_{\text{mel. mono}}$ représente la conductibilité du mélange considéré comme formé de deux gaz monoatomiques.
- $\lambda_{1 \text{ mono}}$ et $\lambda_{2 \text{ mono}}$ sont les conductibilités des gaz 1 et 2 considérés comme monoatomiques (équation (I,16).
- λ_1 et λ_2 sont les conductibilités réelles des gaz 1 et 2.
- $\mathcal{D}_1$ et $\mathcal{D}_2$ sont les coefficients de self-diffusion des gaz purs, ils sont calculables par la formule (I,19).

D_{12} est le coefficient de diffusion mutuelle des deux gaz. Il est donné par :

$$\left[D_{12} \right]_3 = \frac{262,80 \cdot 10^{-5} \sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega_{12}^{(1,1)*} (T_{12}^*)} \cdot f_{\mathcal{D}}^{(3)} \quad (\text{II,5})$$

où : p est la pression en atmosphères.

$[D_{12}]_3$ est le coefficient de diffusion, à la troisième approximation, exprimé en cm^2/sec . Les autres symboles ont la signification habituelle.

Cette formule récente n'a encore été que rarement comparée à l'expérience. Cependant, B.-N. Srivastava (32), (38) et ses collaborateurs l'ont utilisée dans un certain nombre de cas (mélange d'un gaz polyatomique et d'un gaz rare).

Ils en déduisent la validité de la **forme** de l'équation, les résultats numériques étant seulement approchés.

C'est pourquoi, nous avons fait les calculs pour 11 mélanges gazeux différents.

Pour cela, nous avons remplacé λ_1 et λ_2 par leurs valeurs expérimentales tirées des références (20), (32), (33), (60), (61), (62), (63), (64), et surtout (65) et (66).

Malheureusement les calculs étant excessivement longs, nous avons été obligés de limiter le nombre de mélanges analysés par cette formule. Les résultats se trouvent dans le tableau XII à la colonne 4.

Il n'en reste pas moins que cette formule est la seule équation théorique valable permettant de prévoir les conductibilités de mélanges. C'est pourquoi nous l'avons conservée et appliquée. Mais la lecture des pages qui précèdent l'ont clairement comprendre la nécessité d'une formule plus simple.

b) La formule de Lindsay et Bromley.

En 1904, Wassiljewa (67) propose la formule suivante, basée sur la théorie cinétique, pour représenter la conductibilité thermique des mélanges gazeux binaires ;

$$\lambda_{\text{mel}} = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12} \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{21} \frac{x_1}{x_2}} \quad (\text{II},6)$$

où A_{12} et A_{21} sont des constantes.

Lindsay et Bromley (68), ont calculé les coefficients A_{12} et A_{21} . Pour cela, ils se basent sur une expression de ces coefficients donnée par Sutherland (69) ; en considérant un certain nombre de valeurs expérimentales de conductibilités de mélanges, ils arrivent à l'équation :

$$A_{12} = 0,25 \left\{ 1 + \left[\frac{\eta_1}{\eta_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{0.75} \cdot \frac{1 + \frac{S_1}{T}}{1 + \frac{S_2}{T}} \right]^{\frac{4}{3}} \cdot \frac{1 + \frac{S_{12}}{T}}{1 + \frac{S_1}{T}} \right\}^2 \quad (\text{II},7)$$

Pour obtenir A_{21} , il suffit d'intervertir les indices 1 et 2.

Dans l'équation (II,7) ;

— S_1 , S_2 , S_{12} sont respectivement les constantes de Sutherland des deux gaz purs et la constante de collision.

— η_1 et η_2 sont les viscosités des deux gaz purs.

Cette formule se présente donc comme une formule « à priori » : elle nous permet de calculer les conductibilités de mélange en connaissant uniquement les conductibilités des gaz purs. Mais, ce n'est pas une équation théorique comme la relation (II,4) : en effet, les coefficients ont été calculés d'après des résultats expérimentaux.

Nous l'avons appliquée dans le cas de 16 mélanges binaires différents : les résultats sont portés dans le tableau XII à la colonne 5. Nous devons d'ailleurs signaler que dans certains cas (Mélanges $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ et $\text{H}_2 - \text{CO}$ par exemple) nous trouvons des erreurs nettement plus grandes que celles indiquées dans l'article original (68).

c) La formule quadratique.

Nous avons cherché si une équation plus simple que les précédentes était susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux avec une bonne approximation.

Suivant une suggestion de Kennard (70), nous avons choisi la formule :

$$\lambda = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + \lambda_{12} x_1 x_2 , \quad (II,8)$$

où λ_{12} est donné par l'une ou par l'autre des expressions :

$$- \lambda_{12} = \text{Constante} \quad (II,9)$$

$$- \lambda_{12} = a x_1 + b x_2 \quad (II,10)$$

(a et b sont des constantes)

Les autres symboles ont leur signification habituelle.

Dans le premier cas (Equation (II,8) et (II,9)), la formule sera appelée **formule quadratique**.

Dans le deuxième cas (Equation (II,8) et (II,10)), ce sera la **formule quadratique modifiée**.

L'intérêt évident de cette formule est sa simplicité.

De plus, il est souvent utile d'avoir une formule de degré assez bas :

— soit, $\lambda = P_2(x)$ (formule quadratique)
où P_2 est un polynôme du 2^{me} degré en x,
et x est la fraction moléculaire de l'un des gaz.

— soit, $\lambda = P_3(x)$ (formule quadratique modifiée)
où P_3 est un polynôme du 3^{me} degré en x.

En effet, supposons qu'un appareil d'analyse de gaz soit étalonné de manière que la grandeur mesurée G corresponde à une valeur connue de la conductibilité λ . Mesurant G, on en déduit λ : mais la grandeur qui intéresse l'analyste est x. Si nous savons que $\lambda = P_2(x)$, une simple résolution d'une équation du second degré nous donnera x. Si $\lambda = P_3(x)$, il faudra faire une résolution graphique, assez simple d'ailleurs. De toute façon, ces équations de faible degré éviteront un étalonnage fastidieux de l'appareil, dans le cas où l'on ne désire pas une précision très poussée.

Nous utiliserons donc la formule quadratique quand les conductibilités des corps purs ne sont pas trop différentes. Dans le cas où les deux conductibilités des corps purs sont très différentes (cas de H_2 , D_2 , He ou Ne en mélange avec un autre gaz) nous utiliserons la formule quadratique modifiée.

Remarque.

Brokaw (71) propose la formule suivante :

$$\lambda_{\text{mel}} = a \lambda_{\text{SM}} + (1 - a) \lambda_{\text{RM}} \quad (\text{II},10)$$

avec :

$$\lambda_{\text{SM}} = x_1 \lambda_1 + x_2 \lambda_2$$

$$\lambda_{\text{RM}}^{-1} = \frac{x_1}{\lambda_1} + \frac{x_2}{\lambda_2}$$

Dans la formule (II,11), a est un coefficient qui varie avec la composition du mélange, suivant une courbe moyenne représentative d'un grand nombre de mesures expérimentales.

Nous avons pu montrer (72) que cette équation peut s'identifier :

— d'une part, à la Formule de Lindsay et Bromley : dans ce cas, a doit varier suivant une portion de cubique dont nous avons calculé l'équation ;

— d'autre part, à la formule quadratique : a varie alors suivant un segment de droite, également calculable à priori.

Nous avons fait les calculs numériques pour le mélange Air-CO₂ à 40°C : comme on pouvait s'y attendre, la portion de cubique et le segment de droite sont pratiquement confondus et très voisins de la courbe donnée par Brokaw.

Pour ces raisons, la formule (II,11) nous semble devoir être abandonnée au profit des formules (II,6) et (II,8).

Pour terminer, signalons que nous avons essayé quelques autres formules. Pour ne pas surcharger ce texte, disons simplement que nous les avons abandonnées, soit à cause de leur complexité, soit parce qu'elles ne sont pas généralisables avec une précision suffisante.

2. Calculs des coefficients de la formule quadratique.

La formule quadratique contient un coefficient à déterminer : λ_{12} .

La formule quadratique modifiée en contient deux : a et b .

Afin de pouvoir calculer les conductibilités des mélanges, il est nécessaire de déterminer λ_{12} ou a et b . Les méthodes que nous allons exposer peuvent se diviser en deux groupes.

- Les méthodes expérimentales : nous comparerons alors les formules aux résultats expérimentaux. Nous aurons des « formules d'interpolation » permettant d'interpréter des résultats existants.
- Les méthodes « à priori » : dans ces méthodes, nous comparerons les formules à la formule de Hirschfelder et à la formule de Lindsey et Bromley. Nous en déduirons des formules dites « à priori » permettant de **prévoir** les conductibilités de mélanges connaissant les conductibilités des corps purs.

Remarque.

Il est inutile d'essayer de trouver une expression de λ_{12} par la théorie pure. En effet, la formule quadratique n'est qu'une formule empirique valable par ses résultats numériques, mais non par sa forme algébrique : il suffit, pour s'en rendre compte plus clairement, de se reporter à la formule théorique de Hirschfelder (II,3) et (II,4).

a) — Les méthodes expérimentales.

α) Formule quadratique -

Rappelons ici que cette formule peut s'écrire :

$$\lambda = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + \lambda_{12} x_1 x_2 \quad (\text{II},8)$$

où λ_{12} est une constante.

Il s'agit de déterminer λ_{12} .

- Si nous connaissons les valeurs expérimentales de λ ainsi que λ_1 et λ_2 , la formule (II,8) nous donne aussitôt λ_{12} pour chaque valeur de x_1 . Il suffit de prendre la moyenne de ces nombres : nous éliminons ainsi les erreurs inévitables si on ne considère qu'une seule valeur de λ .

Par exemple, pour le mélange Air- CO_2 à 40°C , nous avons trouvé ainsi : $\lambda_{12} = 1040,4 \cdot 10^{-7}$ C. G. S. avec une erreur maximum de 0,3 %.

Remarquons que la constance de la valeur ainsi trouvée, pour un mélange déterminé, est un test de la validité de l'équation quadratique. Nous pouvons dire que dans le cas des mélanges, dont les deux constituants ont des conductibilités relativement voisines (lignes 7 à 39 du tableau XII), nous avons toujours vérifié ce test avec une approximation compatible avec les erreurs expérimentales.

- Pour calculer λ_{12} , nous avons également utilisé, dans de nombreux cas, une méthode graphique qui peut se résumer ainsi : l'équation (II,8) peut se mettre sous les deux formes :

$$\frac{(\lambda/x_1^2) - \lambda_1}{x_2/x_1} = \lambda_{12} + \lambda_2 (x_2/x_1) \quad (\text{II},12)$$

et
$$\frac{(\lambda/x_2^2) - \lambda_2}{x_1/x_2} = \lambda_{12} + \lambda_1 (x_1/x_2) \quad (\text{II},13)$$

Mais alors, en portant sur un graphique les premiers membres des équations (II,12) et (II,13) en fonction de x_2/x_1 et de x_1/x_2 , nous avons deux droites, dont l'ordonnée à l'origine est égale à λ_{12} .

Par exemple, dans le cas du mélange Air CO_2 à 40°C , nous avons ainsi trouvé $\lambda_{12} = 1040 \cdot 10^{-7}$ C.G.S., au lieu de $1040,4 \cdot 10^{-7}$ par la méthode précédente.

β) Formule quadratique modifiée -

Nous rappelons que cette formule peut s'écrire :

$$\lambda = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + (a x_1 + b x_2) x_1 x_2 \quad (\text{II},14)$$

Connaissant les valeurs de λ mesurées expérimentalement, nous déterminons, comme ci-dessus, pour chaque valeur de x_1 , la valeur correspondante de λ_{12} . Il nous reste ensuite à porter sur un graphique λ_{12} en fonction de x_1 (ou de x_2); puis nous déterminons les valeurs de a et b ($\lambda_{12} = ax_1 + bx_2$), soit graphiquement, soit par la méthode des moindres carrés.

La figure V nous montre un exemple de cette construction dans le cas des mélanges $\text{O}_2 - \text{He}$ à 30°C .

C'est cette méthode que nous avons employée pour les mélanges constitués

— d'une part, par H_2 , D_2 , He ou Ne ,

— d'autre part, par un autre gaz comme deuxième constituant (ligne 1 à 6 du tableau XII).

Les trois modes de calcul qui précèdent sont basés sur des mesures expérimentales : les formules quadratiques ou quadratiques modifiées qui en découlent, devront donc être considérées comme des **formules d'interpolation**.

Mais, on peut songer à prévoir **à priori** les coefficients de ces formules. C'est ce que nous allons exposer à présent.

b) — Les méthodes à priori.

Pour calculer λ_{12} sans utiliser les valeurs expérimentales de λ , nous comparerons la formule (II,8) aux formules de Hirschfelder (II,3), (II,4) et de Lindsay et Bromley (II,6).

Nous allons exposer ces méthodes en nous plaçant dans le cas de la formule quadratique modifiée ($\lambda_{12} = ax_1 + bx_2$). En effet, si nous nous trouvons dans un cas où la formule quadratique ($\lambda_{12} = \text{Cste}$)

est suffisante, il suffit de prendre $\lambda_{12} = \frac{a+b}{2}$.

α) Comparaison avec la formule de Hirschfelder,

— La première méthode qui vient à l'esprit est la suivante : comme la formule quadratique modifiée contient deux paramètres, a et b , il suffira d'écrire que, pour deux titres différents x_1 et x'_1 , les valeurs données par l'équation de Hirschfelder et celles données par l'équation (II,14) sont les mêmes. On aura alors un système de deux équations linéaires en a et b .

Nous avons souvent appliqué cette méthode en prenant $x_1 = 0,33$,
et $x'_1 = 0,67$

— Nous pouvons également prendre $x_1 = 0,00$ et $x'_1 = 1,00$; cela revient à dire que les courbes $\lambda = f(x)$ représentatives de l'équation de Hirschfelder et de l'équation (II.14) ont des tangentes communes aux deux extrémités ($x_1 = 0,00 \rightarrow \lambda = \lambda_2$ et $x_1 = 1,00 \rightarrow \lambda = \lambda_1$)

Pour cela, il suffit de prendre les deux expressions littérales, c'est-à-dire les deux formules (II.3), (II.4) d'une part, et la formule (II.14) d'autre part, et d'écrire que ces formules ont la même dérivée par rapport à x_1 ou à x_2 au point $x_1 = 0$ ou $x_2 = 0$.

Nous donnons ci-dessous les deux expressions auxquelles on aboutit, tous les symboles ayant la signification indiquée plus haut.

$$a = 2 \frac{\frac{1 + U^2}{[\lambda_1]_{1 \text{ mono}}} - \frac{1 + U^2}{[\lambda_{12}]_{1 \text{ mono}}}{\frac{1 + U^2}{[\lambda_1]^2} - \frac{1 + U^2}{[\lambda_{12}]^2}} f_{\lambda}^{(3)}(T_1^*) - (\lambda_1 - \lambda_{1 \text{ mono}}) \frac{D_{12}}{D_{12}} + (\lambda_2 - \lambda_{2 \text{ mono}}) \frac{D_{12}}{D_{12}} + 2 \lambda_1.$$

$$b = 2 \frac{\frac{1 + U^2}{[\lambda_2]_{1 \text{ mono}}} - \frac{1 + U^2}{[\lambda_{12}]_{1 \text{ mono}}}{\frac{1 + U^2}{[\lambda_2]^2} - \frac{1 + U^2}{[\lambda_{12}]^2}} f_{\lambda}^{(3)}(T_2^*) + (\lambda_1 - \lambda_{1 \text{ mono}}) \frac{D_{12}}{D_{12}} - (\lambda_2 - \lambda_{2 \text{ mono}}) \frac{D_{12}}{D_{12}} + 2 \lambda_2.$$

Cette méthode est moins précise que la première, mais elle donne lieu à des calculs moins longs : en effet, on évite le calcul des deux valeurs données par la formule de Hirschfelder.

β) Comparaison avec la formule de Lindsay et Bromley.

Les deux modes de calcul que nous venons d'exposer peuvent être appliqués à la formule de Lindsay et Bromley.

Signalons simplement que, si l'on identifie les tangentes aux deux extrémités de la courbe, on arrive aux deux relations suivantes :

$$\begin{aligned} a &= \frac{\lambda_2}{A_{21}} - \lambda_1 A_{12} + 2 \lambda_1 \\ b &= \frac{\lambda_1}{A_{12}} - \lambda_2 A_{21} + 2 \lambda_2 \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Nous sommes maintenant en mesure de calculer λ_{12} soit d'après les valeurs expérimentales des conductibilités de mélange, soit d'après des coefficients calculables « à priori ».

Nous allons appliquer ceci aux valeurs expérimentales des conductibilités que l'on peut trouver dans la littérature ou que nous avons mesurées nous-mêmes. (Voir troisième partie).

3. Applications.

Nous allons tout d'abord choisir un exemple : ce sera le cas du mélange binaire Air—CO₂ à 40°C. (La mesure de ces conductibilités se trouve exposée à la troisième partie).

Le tableau XI nous donne une illustration de ce cas.

La colonne 1 nous donne les valeurs de x_{CO_2} ; fraction moléculaire de CO₂.

La colonne 2 donne les valeurs expérimentales de λ .

La colonne 3 donne les valeurs de λ calculées par la formule de Hirschfelder, (F.H.)

La colonne 4 donne les valeurs de λ calculées par la formule de Lindsay et Bromley (FLB).

Les colonnes 5, 6 et 7 donnent les valeurs de λ calculées par la formule quadratique modifiée « à priori », où a et b sont déterminées :

- par les tangentes à la courbe de Hirschfelder - col. 5 (Fqm₁).
- par deux points de Hirschfelder - colonne 6 (Fqm₂).
- par les tangentes à la courbe de Lindsay et Bromley - colonne 7 (Fqm₃).

Les colonnes 8 et 9 nous donnent les valeurs de λ déterminées par la formule quadratique « à priori » où λ_{12} est déterminé ;

- par les tangentes à la courbe de Hirschfelder - col. 8 (Fq₁).
- par les tangentes à la courbe de Lindsay et Bromley - colonne 9 (Fq₂).

De plus, les colonnes 10 et 11 nous donnent respectivement les valeurs de λ calculées :

- par la formule quadratique modifiée expérimentale - colonne 10 (Fqm).
- par la formule quadratique expérimentale - colonne 11 (Fq).

Toutes ces valeurs sont données en (cal./sec.cm.°C) . 10⁷.

Enfin, dans la dernière ligne, nous avons porté les erreurs moyennes obtenues en utilisant les diverses formules. Ces erreurs sont définies par la relation suivante :

$$\bar{E} = \frac{\sum \frac{|\lambda_{\text{exp.}} - \lambda_{\text{calc.}}|}{\lambda_{\text{exp.}}}}{n} \quad (\text{II}, 17)$$

où

— $|\lambda_{\text{exp.}} - \lambda_{\text{calc.}}|$ est la valeur absolue de la différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par la formule considérée.

— n est le nombre de points expérimentaux (ici $n = 7$).

Tableau XI.

Mélange Air-CO₂ à 40°C

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
x _{CO₂}	10 ⁷ λ _{exp.} (C.G.S.)	F.H.	FLB	F _{qm1}	F _{qm2}	F _{qm3}	F _{q1}	F _{q3}	F _{qm.}	F _{q.}
0,1990	602,4	595,8	601,7	594,3	595,5	601,8	595,5	601,9	602,1	601,9
0,2970	577,1	569,6	577,4	568,1	569,6	577,4	569,2	577,6	577,7	577,5
0,3300		561,2	569,4	559,7	561,2	569,4	560,6	569,5	569,6	569,5
0,4080	551,2	542,1	550,7	540,5	542,1	550,8	541,1	550,8	550,9	550,8
0,4905	531,1	522,9	531,5	521,4	523,0	531,5	521,5	531,5	531,5	531,5
0,6040	505,5	498,1	505,8	496,8	498,2	505,9	496,2	505,8	505,6	505,7
0,6700		484,5	491,4	483,3	484,5	491,4	482,3	491,2	491,0	491,2
0,8060	462,6	458,1	462,4	457,2	457,9	462,4	456,0	462,2	462,0	462,2
0,8740	447,8	445,7	448,4	444,9	445,4	448,4	443,8	448,2	448,0	448,2
		1,21%	0,08%	1,46%	1,23%	0,08%	1,47%	0,08%	0,07%	0,07%

La lecture de ce tableau nous amène à faire deux constatations essentielles :

1°/ — Les formules quadratiques simples et modifiées (colonnes 10 et 11) représentent très bien les résultats expérimentaux. De plus, nous n'avons pas avantage à utiliser la formule quadratique modifiée. (Ici les conductibilités des constituants sont voisines ; $\lambda_1 / \lambda_2 = 1,54$).

2°/ — Si on calcule λ_{12} (ou a et b) à partir des formules de Hirschfelder ou de Lindsay et Bromley, on obtient une erreur du même ordre que celle obtenue avec la formule originale.

Ceci nous conduit à utiliser :

- la formule quadratique, si les constituants n'ont pas des conductibilités trop différentes ;
- la formule quadratique modifiée, dans le cas contraire, (cas de H_2 , D_2 , He ou Ne en mélange avec un autre gaz).

C'est ce que nous avons fait dans le cas de 204 mélanges, qui différaient soit par leur composition, soit par la température.

Pour ne pas alourdir cet exposé, nous avons réuni tous ces résultats dans le seul tableau XII (chaque ligne de ce tableau résume un tableau tel que le tableau XI, d'ailleurs souvent moins complet que ce dernier.

Dans la colonne 1 se trouvent notés les constituants du mélange considéré.

Dans la colonne 2, nous avons indiqué la température en degrés centigrades.

Dans la colonne 3, nous avons noté les références renvoyant à la bibliographie; lorsque rien n'est indiqué dans cette colonne, les expériences ont été faites par nous (voir dans la troisième partie).

Dans les colonnes 4 à 12, les chiffres expriment les erreurs moyennes (définies par (II,17)) obtenues avec diverses formules; les abréviations représentatives de ces formes sont les mêmes que pour le tableau XI.

Notons tout d'abord que :

- les lignes 1 à 6 concernent les mélanges dont les constituants ont des conductibilités très différentes (le rapport des ces conductibilités est toujours supérieur à 2). Dans la suite, pour simplifier l'écriture, nous appellerons ces mélanges : **mélanges I** ;
- les lignes 7 à 34 concernant des mélanges dont les constituants ont des conductibilités voisines. Nous appellerons ces mélanges : **mélanges II** ;
- les lignes 35 à 39 concernent des mélanges dont un constituant est polaire. Pour ces derniers, la Formule de Hirschfelder avec le Potentiel de Lennard-Jones est évidemment inapplicable.

Tableau XII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mélange	t° C	Ref.	F. H.	F.L.B.	Fqm 1	Fqm 2	Fqm 3	Fq. 1	Fq. 3	Fqm.	Fq.
Ne-A	38	47	0,53		0,91	0,53				0,51	1,33
Ne-Kr	38	47	1,20	4,44	5,52	1,16	2,69			1,08	
O ₂ -He	30	38	4,06							1,80	
O ₂ -He	45	38								1,69	
H ₂ -CO ₂	0	31	1,01	4,71		2,73				2,71	
H ₂ -CO	0	31	2,20	5,02		2,25				1,45	
H ₂ -D ₂	0	48									1,18
O ₂ -A	38	32	5,19							0,30	1,47
N ₂ -A	0	49									0,15
N ₂ -CO ₂	50	50	0,18							0,05	0,40
N ₂ -CO ₂	150	50		0,87							0,20
N ₂ -CO ₂	250	50	1,16	0,40						0,21	0,10
N ₂ -CO ₂	350	50		2,11							0,20
N ₂ -CO ₂	372	51	1,16							0,05	0,63
N ₂ -CO ₂	375	51									0,97
N ₂ -CO ₂	569	51									0,86
N ₂ -CO ₂	573	51									0,76
N ₂ -CO ₂	688	51									0,65
Air-CO ₂	20			0,21							0,22
Air-CO ₂	30										0,15
Air-CO ₂	40		1,21	0,08	1,46	1,23	0,08	1,47	0,08	0,07	0,07
Air-CO ₂	50										0,20
Air-CO ₂	60			0,26							0,33
CO ₂ -CH ₄	20										0,17
CO ₂ -CH ₄	30			0,68					0,73		0,19
CO ₂ -CH ₄	35										0,19
CO ₂ -CH ₄	40		3,45	0,83	3,56			3,62	0,90		0,19
CO ₂ -CH ₄	45										0,17
CO ₂ -CH ₄	50			0,86					0,89		0,15
CO ₂ -CH ₄	60										0,14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mélange	$^{\circ}\text{C}$	Rel.	F. H.	F.L.B.	Fqm 1	Fqm 2	Fqm 3	Fq. 1	Fq. 3	Fqm.	Fq.
Air-CO	18	52									0,02
Air-C ₂ H ₂	20	52		1,17					1,17		0,42
Air-C ₂ H ₂	65	52		1,58							0,35
Air-CH ₄	22	52									0,04
Air-H ₂ O	80	52									0,95
NH ₃ -CO	22	52									0,32
NH ₃ -C ₂ H ₄	25	53									0,13
Air-NH ₃	20	52		1,12							0,83
Air-NH ₃	80	52		0,78							0,85

Que pouvons-nous déduire de ce tableau ?

- 1° — Tout d'abord, nous voyons que la formule de Hirschfelder donne quelquefois des erreurs importantes. Néanmoins, malgré sa complexité, elle reste la seule formule purement théorique valable.

Mais si on cherche à l'appliquer à haute température. (cas des mélanges N₂-CO₂ à 250° C et 372° C), elle ne représente plus correctement l'allure de la courbe : en effet, elle donne sensiblement la droite joignant les extrémités de la courbe expérimentale. Cependant les erreurs restent faibles (1,16 %), car les conductibilités des deux constituants sont voisines.

- 2° — La formule de Lindsay et Bromley donne de grosses erreurs dans le cas des mélanges I. Mais dans le cas des mélanges II, elle conduit généralement à une bonne approximation. Comme pour la formule de Hirschfelder, elle ne représente pas correctement les conductibilités des mélanges N₂-CO₂ à haute température.

- 3° — Dans le cas des mélanges I, la formule quadratique modifiée expérimentale (colonne 11) représente les résultats des mesures avec une erreur $\bar{E}$ de l'ordre de 1 à 2 % : mais elle donne assez bien l'allure de la courbe.

Nous indiquons en exemple, sur la figure VI, le cas où elle conduit à la plus grande erreur moyenne (mélange H₂-CO₂ à 0° C) ; nous voyons que la courbe expérimentale est cependant bien représentée par cette formule.

- 4° — Dans le cas des mélanges II, la formule quadratique simple (où λ_{12} est déterminé expérimentalement : colonne 12) donne une excellente approximation.

Donc la première conclusion est la suivante :

- Pour les mélanges I, la formule quadratique modifiée représente correctement les courbes expérimentales,
- Pour les mélanges II, la formule quadratique simple représente très bien les valeurs déterminées par l'expérience. Il en est de même pour les mélanges contenant un gaz polaire.

Comment calculer les coefficients λ_{12} ou a et b ?

a) Mélange I (formule quadratique modifiée).

Si on dispose de valeurs expérimentales, il est préférable de calculer a et b d'après ces valeurs, par la méthode exposée plus haut.

Dans le cas contraire, le mode de calcul le plus précis est de se baser sur deux valeurs déterminées par la formule de Hirschfelder.

b) Mélanges II (formule quadratique),

Comme ci-dessus, si l'on dispose de données expérimentales, il nous paraît recommandable de calculer λ_{12} , d'après ces valeurs.

Mais si l'on veut prévoir « à priori » les conductibilités d'un mélange binaire, la méthode qui est à la fois la plus simple et la plus précise consiste à déterminer λ_{12} d'après les tangentes aux deux extrémités de la courbe de Lindsay et Bromley (Equation (II,16)).

Remarque.

Pour établir le tableau XII, nous avons calculé les coefficients λ_{12} (ou a et b), dans le cas de 39 mélanges binaires, différant soit par leurs constituants, soit par la température.

Nous donnons dans le tableau XIII ces coefficients, ainsi que les conductibilités λ_1 et λ_2 des gaz 1 et 2. Dans certains cas pour les mélanges II, nous donnons λ_{12} sous la forme $ax_1 + bx_2$; il est bien évident que l'on peut prendre $\lambda_{12} = \frac{a+b}{2}$ sans faire une grande erreur.

Les erreurs moyennes (Equation (II,17)) obtenues en prenant ces valeurs se trouvent évidemment aux colonnes 11 et 12 du tableau XII

Tableau XIII.

Gaz 1	Gaz 2	t° C	λ_1 en C.G.S. · 10 ¹⁷	λ_2 en C.G.S. · 10 ⁷	$(\lambda_{12} \text{ en C.G.S.}) \cdot 10^7$
Ne	A	38	1180	438	1146 x ₁ + 1332 x ₂
Ne	Kr	38	1180	233,5	318 x ₁ + 1034 x ₂
O ₂	He	30	644,2	3637,0	2830 x ₁ — 26 x ₂
O ₂	He	45	668,8	3768,0	2620 x ₁ + 380 x ₂
H ₂	CO ₂	0	4040	360	— 830 x ₁ + 2440 x ₂
H ₂	CO	0	4040	530	780 x ₁ + 2840 x ₂
H ₂	D ₂	0	4184	3082	6690
O ₂	A	38	646,1	435,0	839 x ₁ — 1020 x ₂
N ₂	A	0	566,4	384,9	927
N ₂	CO ₂	50	664	434	978,0 x ₁ + 1071,5 x ₂
N ₂	CO ₂	150	831	627	1471
N ₂	CO ₂	250	983	836	1869 x ₁ + 1826 x ₂
N ₂	CO ₂	350	1122	1058	2310
N ₂	CO ₂	372	1187	1106	2464 x ₁ — 2237 x ₂
N ₂	CO ₂	375	1187	1119	2442
N ₂	CO ₂	569	1312	1362	2890
N ₂	CO ₂	573	1339	1387	2943
N ₂	CO ₂	688	1534	1621	3463
Air	CO ₂	20	616	387	960
Air	CO ₂	30	635,4	404,8	998
Air	CO ₂	40	653,5	423,2	1042,8 x ₁ + 1038,0 x ₂
Air	CO ₂	50	672,0	441,6	1080
Air	CO ₂	60	690	460	1130
CO ₂	CH ₄	20	385,4	795,5	1104,9
CO ₂	CH ₄	30	404,2	827,9	1163,8
CO ₂	CH ₄	35	413,7	844,5	1192,4

Gaz 1	Gaz 2	t° C	λ_1 en C.G.S. · 10 ⁺⁷	λ_2 en C.G.S. · 10 ⁷	(λ_{12} en C.G.S.) · 10 ⁷
CO ₂	CH ₄	40	423,3	861,4	1220,3
CO ₂	CH ₄	45	433,1	878,8	1247,0
CO ₂	CH ₄	50	443,0	896,4	1273,3
CO ₂	CH ₄	60	463,2	932,5	1323,7
Air	CO	18	597,4	568,0	1174
Air	C ₂ H ₂	20	600,3	522,1	1150
Air	C ₂ H ₂	65	670,1	628,4	1360
Air	CH ₄	22	603,6	722,2	1325
Air	H ₂ O	80	685,8	523,4	1530
NH ₃	CO	22	555,6	574,6	1275
NH ₃	C ₂ H ₄	25	630,4	527,9	1264
Air	NH ₃	20	600,3	549,8	1345
Air	NH ₃	80	685,8	720,1	1615

4. Cas des températures élevées.

Les mesures de conductibilités ne sont pas nombreuses pour des températures autres que la température ordinaire. Elles existent cependant pour les mélanges N₂-CO₂ depuis 500°C jusqu'à 6880°C (50), (51).

Dans ce cas, nous avons appliqué la formule quadratique simple et cherché la variation de λ_{12} avec la température. Cette courbe est représentée sur la figure VII : nous voyons donc que, très sensiblement, λ_{12} (comme a et b d'ailleurs) varie linéairement avec la température dans un domaine de température de 6000°C.

Ce résultat est confirmé par le cas des mélanges Air-CO₂ : en effet de 0 à 1500°C, nous avons construit la courbe $\lambda_{12} = f(t^{\circ}\text{C})$ (les valeurs de λ_{12} sont soit expérimentales, soit calculées à partir de A_{12} et A_{21}). Cette courbe est bien une droite dont l'équation est :

$$\lambda_{12} = 3,73 t + 888 \quad (\lambda_{12} \text{ est exprimé en C.G.S. et multiplié par } 10^7).$$

Nous avons également représenté cette droite sur la figure VII.

Donc il semble que, au moins dans un intervalle de température restreint (2000°C environ), λ_{12} varie linéairement avec t. Ceci peut nous permettre :

- soit d'interpoler λ_{12} à des températures intermédiaires entre celles pour lesquelles des mesures ont été faites,
- soit d'extrapoler λ_{12} à des températures supérieures.

Nous avons fait cette dernière opération pour les mélanges N_2-CO_2 . Considérant les valeurs de λ_{12} obtenues de 50 à 350°C, nous les avons extrapolées linéairement jusqu'à 688°C. À l'aide de cette valeur, nous avons calculé les valeurs des conductibilités des mélanges et nous les avons comparées aux valeurs expérimentales (51); l'erreur moyenne observée est de 2,6 %. Cette erreur, étant donnée la dispersion des résultats expérimentaux due aux difficultés de mesures, ne doit pas nous étonner; elle montre que l'extrapolation obtenue est acceptable pour de nombreuses applications.

5. Conclusions.

Les conclusions pratiques que nous pouvons tirer de ces résultats sont résumées par les règles suivantes.

Règles pour le calcul des conductibilités de mélanges.

a) Cas des mélanges I.

Utiliser la formule :

$$\lambda = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + (a x_1 + b x_2) x_1 x_2 .$$

Calculer a et b : — d'après les résultats expérimentaux.

- d'après deux valeurs déterminées par la formule (II,4), si on ne dispose pas de résultats expérimentaux.

b) Cas des mélanges II.

Utiliser la formule : $\lambda = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + \lambda_{12} x_1 x_2 .$

- Calculer λ_{12} : — d'après les résultats expérimentaux, si ces derniers existent,
- d'après les équations (II,16), dans le cas contraire.

c) Cas des températures élevées.

Extrapoler λ_{12} (ou a et b) linéairement à partir de deux de ses valeurs à la température ordinaire. (Bien entendu, plus l'intervalle d'extrapolation augmente et plus les erreurs s'accroissent).

CHAPITRE II

LES VISCOSITÉS DES MÉLANGES BINAIRES.

Il est souvent nécessaire de calculer les viscosités des mélanges gazeux binaires. Théoriquement, le problème est plus simple que dans le cas des conductibilités thermiques : en effet, même pour les gaz polyatomiques, il n'y a pas intervention des degrés de liberté internes des molécules. Effectivement, le problème a été résolu par J. O. Hirschfelder (Références (44) et (54)). Mais la formule à laquelle Hirschfelder aboutit, donne lieu à des calculs complexes.

Aussi, nous avons cherché s'il était possible de trouver des formules « à priori » permettant de calculer ces viscosités.

C'est ce que nous allons exposer dans ce court chapitre.

1. Les différentes formules que nous avons utilisées.

a) Formule quadratique.

Les courbes $\eta_{\text{mel.}} = f(x)$, (où : $\eta_{\text{mel.}}$ est la viscosité du mélange et x la fraction moléculaire de l'un des constituants), sont souvent moins « régulières » que pour les conductibilités. En effet, elles présentent, dans certains cas, des maxima et sont quelquefois très écartées de la droite joignant les extrémités de la courbe : ceci se produit surtout pour les mélanges contenant de l'Hydrogène. Aussi la formule quadratique, même sous la forme modifiée, n'est pas à conseiller pour représenter ces courbes. Nous avons, toutefois, utilisé la formule quadratique modifiée pour les mélanges $\text{H}_2\text{-O}_2$ et $\text{H}_2\text{-CO}_2$ à 300°K : les erreurs moyennes obtenues se trouvent au tableau XIV :

— à la colonne 7 nous trouvons les erreurs moyennes obtenues (équation (II,17)) en calculant a et b à l'aide de deux points de Hirschfelder.

— à la colonne 8 sont portées les erreurs moyennes, si a et b sont calculés d'après les valeurs expérimentales.

b) Formule de Hirschfelder.

Comme dans le cas des conductibilités, nous définirons les paramètres du potentiel de Lennard-Jones, relatifs à l'interaction de deux molécules différentes, par les équations (II,1) et (II,2) que nous rappelons ici ;

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{II},1)$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \quad (\text{II},2)$$

Ceci posé, Hirschfelder (44) établit la formule suivante :

$$[\eta_{\text{mel}}]_1 = \frac{1 + Z\eta}{X\eta + Y\eta} \quad (\text{II},18)$$

avec :

$$X\eta = \frac{x_1^2}{[\eta_1]_1} + \frac{2 x_1 x_2}{[\eta_{12}]_1} + \frac{x_2^2}{[\eta_2]_1}$$

$$Y\eta = \frac{3}{5} A_{12}^* \left[\frac{x_1^2}{[\eta_1]_1} \cdot \frac{M_1}{M_2} + \frac{2 x_1 x_2}{[\eta_{12}]_1} \cdot \frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} + \frac{[\eta_{12}]_1^2}{[\eta_1]_1 \cdot [\eta_2]_1} - \frac{x_2^2}{[\eta_2]_1} - \frac{M_2}{M_1} \right]$$

$$Z = \frac{3}{5} A_{12}^* \left[x_1^2 \frac{M_1}{M_2} - 2 x_1 x_2 \left\{ \frac{(M_1 + M_2)^2}{4 M_1 M_2} - \left(\frac{[\eta_{12}]_1}{[\eta_1]_1} + \frac{[\eta_{12}]_1}{[\eta_2]_1} \right) - 1 \right\} + x_2^2 \frac{M_2}{M_1} \right]$$

Dans ces relations :

- $[\eta_{\text{mel}}]_1$ représente la viscosité du mélange, à la première approximation.
- $[\eta_1]_1, [\eta_2]_1$ sont les viscosités des constituants, à la première approximation. (équation (I,5)).
- $[\eta_{12}]_1$ est donné par la relation suivante :

$$[\eta_{12}]_1 = 266,93 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{2 T M_1 M_2 / (M_1 + M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(\Gamma_{12})} \quad (\text{II},19)$$

— η_{12} représente donc la viscosité du gaz pur hypothétique, de poids moléculaire $\frac{2 M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, et dont les paramètres seraient

σ_{12} et $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$.

— A_{12}^* est donné par : $A_{12}^* = \Omega_{12}^{(2,2)*} (T_{12}^*) / \Omega_{12}^{(1,1)*} (T_{12}^*)$.

Ses valeurs numériques sont données par la référence (58).

Les autres symboles ont leur signification habituelle.

Pour mettre en œuvre la formule (II,18), nous n'avons même pas besoin de connaître les viscosités des constituants ; en effet, nous avons vu (Première Partie, Chapitre I) que nous savons maintenant les calculer avec une excellente approximation.

Malgré tout, la relation (II,18) est relativement complexe

c) Formule assimilant un mélange à un corps pur.

Rappelons ici la formule (I,6) donnant la viscosité d'un gaz pur.

$$[\eta]_3 = 266,93 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{M T}}{\sigma_2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} f_{\tau_1}^{(3)}(T^*) \quad (I,6)$$

On peut se demander si un mélange binaire ne peut pas être considéré comme un corps pur, dont la masse moléculaire et les paramètres (fictifs évidemment) seraient donnés par les relations ;

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_m} &= \frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2} \\ \sigma_m &= x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2 \\ \varepsilon_m &= \varepsilon_1^{x_1} \cdot \varepsilon_2^{x_2} \end{aligned} \quad (II,20)$$

où — l'indice m indique une propriété du mélange.

— les indices 1 et 2 se rapportent aux propriétés des constituants.

La viscosité du mélange binaire serait alors donnée par l'équation:

$$[\eta]_3 = 266,93 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{M_m T}}{\sigma_m^2 \Omega_m^{(2,2)*}(T_m^*)} \cdot f_{\tau_1}^{(3)}(T_m^*) \quad (II,21)$$

Les relations (II,20) n'ont pas de signification physique réelle ; aussi nous ne devons pas nous attendre à ce que la formule (II,21) soit générale.

Néanmoins, nous l'avons appliquée avec succès dans les cas où les viscosités des constituants du mélange n'étaient pas trop différentes (autrement dit, cela exclut les mélanges d'Hydrogène et d'un autre gaz).

d) Formule analogue à l'équation de Wassiljéwa.

Bien entendu, une équation analogue à l'équation (II,6) peut être appliquée aux viscosités de mélange. Nous l'avons appliquée pour les mélanges $H_2 - O_2$ et $H_2 - CO_2$ sous la forme donnée par Cheung (22) :

$$\eta_m = \frac{\eta_{11}}{1 + \frac{D_1}{D_{12}} \cdot \frac{x_2}{x_1}} + \frac{\eta_{22}}{1 + \frac{D_2}{D_{12}} \cdot \frac{x_1}{x_2}} \quad (II,22)$$

où tous les symboles ont leur signification normale.

Les résultats sont portés dans le tableau XIV.

Remarque.

D'autres formules ont été proposées dans la littérature. Nous ne les avons pas utilisées car nous estimons qu'elles font double emploi avec la formule (II,18), qui donne d'excellents résultats ou avec des formules d'interpolation ou des équations simples telles que la relation (II,21).

2. Applications.

Nous avons appliqué ces quelques considérations générales aux résultats expérimentaux relatifs à la viscosité des mélanges gazeux.

Les résultats de ces calculs se trouvent consignés dans le tableau XIV.

La colonne 1 nous indique les mélanges étudiés,

La colonne 2 indique la température en degrés centigrades.

La colonne 3 renvoie à la bibliographie placée à la fin de cet exposé.

Les colonnes 4 à 6 nous montrent les erreurs moyennes (équation (II,17)) obtenues, respectivement, avec les relations (II,18) - (II,22) - (II,21).

Les colonnes 7 et 8 expriment les erreurs obtenues avec la formule quadratique modifiée.

— Pour la colonne 7, nous avons calculé α et β « à priori » d'après deux points déterminés par l'équation (II,18) (F_{qm2}).

— Pour la colonne 8, α et β sont déterminés d'après les résultats expérimentaux (F_{qm}).

Tableau XIV.

Viscosités des mélanges binaires.

1	2	3	4	5	6	7	8
Mélange	10^3 C.	Ref.	(II,18)	(II,22)	(II,21)	F_{qm2}	F_{qm}
H ₂ - O ₂	26,9	54,22	1,13	1,57		0,72	0,48
H ₂ - CO ₂	26,9	55,22	0,33	3,12		3,13	3,05
O ₂ - CO	26,9	20	2,11		0,19		
O ₂ - N ₂	26,9	56	0,10		0,55		
A - Ne	20,0	57	0,47		0,23		
A - Ne	100,0	57	1,00		0,60		
A - Ne	200,0	57	1,05		0,87		
Air - CO ₂	16,9	20	0,70		1,37		

Ces résultats ne sont pas très nombreux, mais nous pouvons néanmoins en tirer un certain nombre de conclusions.

Tout d'abord, nous remarquons que, dans tous les cas, la formule de Hirschfelder (II,18) s'applique en donnant lieu à de faibles erreurs. Ces erreurs sont, d'ailleurs, de l'ordre des erreurs expérimentales. Ceci est effectivement confirmé dans la référence (54).

D'ailleurs, nous pouvons remarquer au passage que ceci vérifie, à posteriori, la validité numérique des relations (II,1) et (II,2).

De plus, pour les mélanges contenant de l'Hydrogène, les formules (II,22) et (II,21) donnent de graves erreurs. Seule la formule quadratique modifiée peut rendre des services comme formule d'interpolation.

Mais au contraire, pour les mélanges ne contenant pas d'Hydrogène (6 dernières lignes du tableau XIV), la formule (II,21) nous semble susceptible de rendre des services, en raison de sa simplicité.

D'ailleurs, dans ces cas simples, une formule d'interpolation telle que la formule quadratique serait également utilisable.

3. Conclusions.

Comme au premier chapitre, nous donnerons, pour conclure, les règles qui nous semblent s'imposer pour calculer les viscosités des mélanges gazeux.

a) Cas des mélanges contenant de l'Hydrogène.

Utiliser la formule (II,18).

Dans les cas où l'on dispose de résultats expérimentaux, on peut employer, en première approximation, la formule quadratique modifiée comme relation d'interpolation.

b) Cas des mélanges sans Hydrogène.

On peut alors, soit utiliser la formule (II,18) qui est complexe, soit la formule (II,21) qui est simple.

CONCLUSION de la DEUXIÈME PARTIE.

Dans cette partie de notre exposé, nous avons tenté de représenter par des formules, nouvelles ou déjà utilisées dans la littérature, les viscosités et les conductibilités thermiques des mélanges gazeux binaires.

Dans le premier chapitre, nous avons fait ce travail sur les conductibilités de mélange.

Nous avons appliqué, d'une manière assez systématique, une formule proposée tout récemment par Hirschfelder. Pour ce faire, nous avons employé les valeurs des paramètres σ et ε/k déterminées dans la première partie. Nous en avons conclu que les résultats étaient **approximativement** exacts. Cette formule donne lieu à des calculs très longs, aussi avons nous jugé **utile** d'appliquer une équation quadratique, beaucoup plus simple, comme « formule d'interpolation ».

De plus, nous avons vu que l'on peut transformer cette relation en « formule à priori » en la comparant aux équations théoriques ou semi-empiriques.

Pour les viscosités de mélange, qui font l'objet du deuxième chapitre, la situation est beaucoup plus claire.

La formule théorique de Hirschfelder, d'ailleurs plus simple que celles des conductibilités, s'applique en général avec une bonne approximation.

Cependant, nous avons introduit une nouvelle relation qui peut rendre des services dans le cas des mélanges dont les constituants ont des viscosités suffisamment voisines.

TROISIÈME PARTIE.

Détermination expérimentale des conductibilités thermiques des mélanges gazeux.

CHAPITRE I

L'appareillage.

CHAPITRE II

Interprétation et résultats des mesures

CONCLUSION.

INTRODUCTION

Dans cette partie de notre travail, nous allons exposer la méthode que nous avons utilisée pour mesurer les conductibilités de mélanges. D'ailleurs, nous nous sommes déjà servis de ces résultats dans la deuxième partie. Néanmoins, comme ce sont, à notre connaissance, des résultats originaux, nous croyons nécessaire d'exposer la méthode que nous avons utilisée.

Dans le premier chapitre, nous décrivons en détail l'appareillage que nous avons employé.

Dans le deuxième chapitre, nous montrons comment, à partir de nos résultats expérimentaux, nous avons calculé les conductibilités des mélanges gazeux étudiés.

CHAPITRE I

L'APPAREILLAGE.

La plupart des mesures de conductibilités ont été faites à l'aide de « cellules à fil chaud ». Rappelons-en brièvement le principe.

Un fil métallique fin est tendu dans l'axe d'un cylindre rempli de gaz. Ce fil est parcouru par un courant électrique : en conséquence, il s'échauffera de manière à atteindre une température d'équilibre : cela se produit lorsque la chaleur créée par effet Joule se dissipe par conduction à travers le gaz environnant. La mesure de la résistance R_c du fil donne ainsi un moyen de mesurer la conductibilité du gaz. Bien entendu, ces quelques phrases constituent un traitement très simplifié de la question ; en particulier, la chaleur ne se dissipe pas uniquement par conduction pure.

De nombreux auteurs ont fait des mesures de conductibilités (principalement sur les gaz purs). Pour ne pas alourdir ce texte, nous ne citerons que quelques références générales : (73), (74), (75), (76) et (66) pour les « cellules à fil chaud » et (22) pour les cellules à cylindres concentriques.

L'appareillage que nous allons décrire comporte trois parties distinctes :

- La cellule de mesure,
- Le circuit électrique,
- Le système d'alimentation en gaz.

1. Cellule de mesure.

Les cellules de mesure (nous en avons construit trois) sont des cylindres forés dans un bloc de laiton. Nous avons représenté une de ces cellules sur la figure VIII.

Le cylindre a un diamètre de 1 cm (pour éviter au maximum les phénomènes de convection, on a intérêt à prendre un diamètre faible ; pour des commodités de construction nous avons pris ce diamètre égal à 1 cm.). Sa longueur est de 15,5 cm.

Le cylindre peut être rempli de gaz à l'aide de deux tubulures (non représentées sur la figure) soudées en haut et en bas de la cellule.

Le Fil de Platine est constitué par du Platine pur. Sa longueur est toujours de l'ordre de 10 cm. Son diamètre, mesuré au microscope muni d'un micromètre, est de 0,05 mm.

A la partie supérieure de la cellule est vissé un couvercle C. Ce couvercle est percé d'un trou dans l'axe duquel est soudée une sortie étanche de courant S (Perle de Verre). L'étanchéité est réalisée par un joint J.

A la partie inférieure de S est soudé un petit ressort de cuivre fait d'un fil dont le diamètre est de 0,7 mm. Ce ressort est destiné à maintenir le fil de Platine sous tension,

Enfin, le fil de Platine est relié au ressort à l'aide d'une brasure à l'argent. Cette brasure (Brasure P. A. de la maison « Caplain Saint-André ») est réductrice, afin d'éviter l'oxydation superficielle du Cuivre, génératrice de mauvais contacts, Elle a un point de fusion de 760°C.

Pour effectuer cette brasure, nous avons utilisé un micro-chalumeau à air afin d'éviter un échauffement exagéré du fil de Platine qui est évidemment très fragile.

A la partie inférieure de la cellule, le fil de Platine est brasé, (Brasure P. A.) sur une tige de cuivre ($\varnothing = 3$ mm.) dont la longueur est de l'ordre de 13 cm.

Cette tige est contenue dans un « semi-capillaire », P, en Pyrex qui réalise l'isolement électrique. P coulisse dans l'extrémité inférieure, B, de la cellule et dans le couvercle vissé C.

Un joint torique J' et du ciment à vide (Golaz) déposé à la partie inférieure de P, réalisent l'étanchéité du bas de la cellule.

Lors du montage de la cellule, le fil est tendu par le poids de l'ensemble T + P. Pour visser C' on bloque cet ensemble à l'aide de la vis F. Puis on retire cette vis ; on place alors un joint dans son logement et l'on revisse F.

Les sorties de courant extérieures sont protégées des courants d'air accidentels qui pourraient produire des forces thermo-électriques.

Il est possible de faire varier la température t_c du bloc de laiton à l'aide d'un enroulement chauffant placé autour de ce bloc. Ce cordon chauffant est enrobé d'un ciment conducteur thermique, destiné à améliorer les échanges de chaleur. Cet enroulement est alimenté sous un voltage réglé à l'aide d'un transformateur variable, abaisseur de tension.

La température t_c est mesurée avec un thermomètre gradué en $1/10^{\text{me}}$ de degré, sur lequel il est facile d'apprécier au moins $1/20^{\text{me}}$ de degré.

Nous avons ainsi réalisé une cellule de conductibilité tenant convenablement un vide de l'ordre de 10^{-1} mm. de mercure et dont la température est réglable.

2. Le circuit électrique.

Le circuit électrique est constitué par un pont de Wheatstone représenté sur la figure X.

La cellule de mesure constitue une des branches de ce pont. La branche adjacente est formée par une résistance fixe de 10 Ohms.

Sur les branches opposées sont placées respectivement :

— une résistance fixe de 1000 Ohms.

- une résistance pouvant varier de 0 à 1222,1 Ohms. par saut de 0,1 Ohms. (Cette résistance est constituée par un ensemble de 4 boîtes A.O.I.P.).

Le pont est alimenté par une batterie d'accumulateurs de grosse capacité. Cette batterie débite sur la résistance R_p montée en potentiomètre.

Nous mesurons la tension V , d'alimentation du pont :

- d'une manière grossière par un voltmètre,
- d'une manière précise par un potentiomètre A.O.I.P.

De cette façon, nous maintenons V constant au cours des mesures au demi-millivolt près. (V est en général égal à 2 volts).

L'équilibre du pont est contrôlé à l'aide d'un galvanomètre Asso-préci dont la sensibilité maximum est de l'ordre de 10^{-8} Ampères par millimètre de déviation.

Cette sensibilité peut être réglée à l'aide :

- de la résistance ajustable V ,
- d'un shunt variable placé en dérivation sur le Galvanomètre.

3. Le système d'alimentation en gaz.

Le circuit des gaz est schématisé sur la figure IX.

Il comprend :

- un système de pièges destinés à purifier les gaz par ébullition ou sublimation fractionnée ;
- un ensemble de colonnes de purification de l'air introduit dans l'appareil ;
- un ballon réservoir permettant de stocker l'un des gaz ;
- une pompe à vide (pompe à palettes) ;
- la cellule de mesure avec, en dérivation, une pompe de circulation réalisée entièrement en pyrex.

Cette pompe de circulation a pour but :

- d'homogénéiser le mélange gazeux lors de son introduction dans la cellule ;
- de maintenir la composition du gaz égale en tous les points de la cellule lors d'une manipulation (afin d'éviter les effets de la diffusion thermique).

Les mélanges gazeux sont préparés de la manière suivante :

Nous faisons, tout d'abord, le vide dans l'appareil. Puis nous remplissons la cellule d'un des deux gaz (stocké dans le ballon réservoir) jusqu'à une pression P_0 mesurée par un manomètre ; nous mesurons le

déplacement de la colonne de mercure de ce manomètre à l'aide d'un cathétomètre.

Ensuite nous remplissons la cellule avec le deuxième gaz jusqu'à la pression atmosphérique P . (P est mesuré avec un baromètre de Fortin). Le quotient P_0/P nous donne la fraction moléculaire du premier gaz dans le mélange binaire.

Nous avons mesuré les conductibilités des mélanges — Air- CO_2 ,
— CO_2 - CH_4 .

Les gaz que nous avons utilisés pour cela étaient donc :

- l'air ; il était purifié par le système de colonnes représenté sur la figure IX ;
- le Méthane. Nous avons employé du Méthane à 99,6 %, fourni par les Houillères de Lorraine. Les impuretés étaient constituées par de l'Oxyde de Carbone, de l'Air et de l'Hydrogène (analyse effectuée par chromatographie gazeuse).

Nous n'avons pas purifié ce Méthane, mais nous avons fait une correction sur les conductibilités thermiques de ce gaz (cette correction était de l'ordre de 0,1 %).

— le Gaz Carbonique. Il était :

- soit préparé par plusieurs sublimations fractionnées de la Neige Carbonique, suivie d'une déshydration par passage dans un piège à -80°C .
 - soit pris dans une bouteille où il titrait 99,98 %.
- Dans ce dernier cas il n'était pas purifié

CHAPITRE II

INTERPRÉTATION ET RÉSULTATS DES MESURES

La mesure de la conductibilité d'un mélange gazeux au moyen de l'appareillage décrit s'effectue de la manière suivante.

1. Mode opératoire.

Tout d'abord la cellule utilisée est traversée par du courant **en permanence**; nous avons remarqué, en effet, que, si nous maintenions la tension d'alimentation du pont égale à une valeur constante dans le temps, nous obtenions une excellente stabilité des résultats. En conséquence, la batterie débitait sur le pont jours et nuits et nous maintenions V grossièrement égal à deux volts; lors d'une manipulation, V était égal à deux volts avec une erreur maximum de $1/4000$.

Ceci posé, une manipulation se déroule de la manière suivante.

Nous remplissons la cellule d'un mélange gazeux comme nous l'avons décrit plus haut. Nous rendons la concentration homogène au moyen de la pompe de circulation.

Puis nous mesurons la résistance, R_c , du fil de Platine, tout en chauffant régulièrement le bloc de laiton. En effet, nous avons constaté que, si la vitesse d'élévation de la température ne dépasse pas $1,50$ centigrade par heure, les mesures ne seront pas perturbées (à $1/20.000$ près) par cette variation de la température, t_c , du bloc.

A intervalles réguliers, nous rendons le mélange homogène à l'aide de la pompe de circulation.

2. Interprétation des résultats.

Ceci nous permet d'obtenir les courbes expérimentales : $R_c = f(t_c)$.

Nous donnons sur la figure XI un exemple de ces courbes. Il s'agit de la courbe relative à un mélange binaire contenant $49,96\%$ de CH_4 et $50,04\%$ de CO_2 (Manipulation X,5).

La figure XI nous montre clairement que, au moins dans un intervalle de température restreint (ici cet intervalle mesure $25^\circ C$), R_c varie linéairement avec la température. D'ailleurs un calcul approché laisse prévoir ce résultat.

En effet, toujours dans le cas de la manipulation X,5, nous avons calculé l'équation de la droite par la méthode des moindres carrés. Puis, à l'aide de cette équation, nous avons recalculé les valeurs de R_c et nous les avons comparées aux valeurs expérimentales : l'erreur quadratique moyenne que nous avons obtenue pour les 52 points expérimentaux est de $0,087\%$.

Les expériences nous fournissent donc, pour chaque mélange soumis à l'expérience, une droite $R_c = f(t_c)$. Il s'agit maintenant de calculer les conductibilités des mélanges.

Pour cela, nous nous sommes basés sur l'équation qui traduit l'échange de chaleur entre deux tubes concentriques :

$$\frac{R_c \cdot I^2}{l} = J \cdot K \cdot \lambda \cdot (t_f - t_c) \quad (\text{III},1)$$

où K est donné par :

$$K = \frac{2 \pi}{\text{Log}_{\frac{D}{d}}} \quad (\text{III},2)$$

Dans ces relations :

- R_c est la résistance du fil en Ohms.
- I est l'intensité qui traverse ce fil, en Ampères.
- l représente la longueur du fil en centimètres.
- J est l'équivalent mécanique de la calorie ($J = 4,185$ Joules/calorie).
- t_f et t_c sont respectivement les températures moyennes du fil et de la paroi de la cellule.
- λ est la conductibilité du gaz à la température

$$\Theta = \frac{t_c + t_f}{2} \quad (\text{on peut le démontrer})$$

- D et d représentent respectivement le diamètre de la cellule et celui du fil.
- K représente donc la constante géométrique de la cellule. En faisant ce calcul, on fait deux hypothèses principales :
 - d'une part, toute la chaleur créée par effet Joule se dissipe par conductibilité,
 - d'autre part, le fil est tendu exactement suivant l'axe du cylindre.

Ces deux hypothèses ne sont, bien entendu, que des approximations.

Nous allons voir, à présent, comment nous avons mené le calcul des conductibilités.

Alin d'avoir des mesures précises, nous nous sommes limités à des mesures relatives. Donc, nous supposons connues les valeurs des conductibilités des gaz 1 et 2. Nous avons pris, en général, celles des références (65) et (66).

Cela dit, nous pouvons écrire la relation (III,1) sous la forme modifiée :

$$\frac{R_c \cdot I^2}{l} = J \cdot K \cdot \lambda \cdot (t_f - t_c) + J \cdot Q_p \quad (\text{III},3)$$

Dans cette équation, Q_p représente la somme des débits de chaleur perdus par unité de longueur du fil par suite de :

- la convection,
- la conduction par les sorties de courant,
- le rayonnement.

Nous verrons d'ailleurs, dans la quatrième partie, que les échanges de chaleur se font par conductibilité pure dans une proportion sensiblement égale à 95 % (pour les gaz étudiés).

La quantité JQ_p est donc très faible devant $JK\lambda (t_f - t_c)$.

Cela justifie les calculs que nous allons exposer.

Reprenons l'expression (III,1) :

$$\frac{R_c I^2}{l} = J K \lambda (t_f - t_c) \quad (\text{III},1)$$

Nous déterminons l par des mesures de résistances, à une température bien déterminée : par exemple, pour une cellule nous avons trouvé $l = 10,80$ cm,

Pour les deux constituants du mélange dont nous connaissons les conductibilités, nous constatons expérimentalement que K (déterminé par III,1) varie linéairement avec t_c suivant une droite de faible pente : cette variation de K est due aux pertes par les bouts de la cellule, au rayonnement et à la convection.

Par exemple, pour le gaz G_1 nous aurons :

$$K_1 = a_1 + b_1 \cdot t_c \quad (\text{III},4)$$

et pour le gaz G_2 :

$$K_2 = a_2 + b_2 \cdot t_c \quad (\text{III},5)$$

Nous pourrions prendre approximativement pour un mélange binaire :

$$K = x_1 K_1 + x_2 K_2 \quad (\text{III},6)$$

où x_1 et x_2 sont les fractions moléculaires des gaz 1 et 2 dans le mélange.

En fait, et cela n'est possible qu'en faisant des mesures relatives, nous choisissons une longueur l' , fictive, du fil de Platine de manière que $K_1 - K_2$ soit minimum. La détermination de l' se fait par approximations successives ; il suffit de choisir l' tel que K_1 et K_2 soient égaux au milieu de l'intervalle de température expérimental. Pour la cellule citée en exemple nous avons trouvé, dans le cas des mélanges $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, $l' = 10,845$ cm. On voit que l'écart de l' avec l est de 0,42 % ($l = 10,80$ cm.).

Connaissant l' , on détermine a_1 , b_1 , a_2 et b^2 des équations (III,4) et (III,5), et on applique la formule (III,6) pour calculer le coefficient K relatif à un mélange binaire.

En procédant ainsi, nous rendons la correction du mélange relative à K (exprimée par III,6) minimum.

Il nous semble utile de donner un exemple numérique de ces calculs.

Reprenons le cas de la manipulation X,5 relative à un mélange contenant 49,96 % de CH_4 . Si nous prenons les coefficients K respectivement égaux à :

— 1,3090 (valeur K_1 trouvée par CO_2 pur) ;

— 1,3000 (valeur K_2 trouvée pour CH_4 pur) ;

— 1,3045 (valeur déterminée par (III,6) ;

la première valeur de K nous donnerait $\lambda_{\text{mel.}} = 594,3 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.,

la deuxième donnerait $\lambda_{\text{mel.}} = 598,5 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.,

enfin la troisième nous donne : $\lambda_{\text{mel.}} = 596,4 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.

L'erreur maximum que peut introduire ce calcul est donc de 0,35 % ; en fait elle est certainement plus faible.

Remarque.

Dans certains cas, les coefficients angulaires b_1 et b_2 sont égaux : c'est ce qui se produit pour les mélanges Air- CO_2 . On détermine alors l' de manière que K_1 et K_2 soient identiques dans tout l'intervalle de température expérimental.

Nous pouvons maintenant calculer les conductibilités des mélanges à l'aide de la relation :

$$\frac{R_c I^2}{l'} = J K \lambda (t_f - t_c) \quad (\text{III,7})$$

où :

— R_c et t_c sont mesurés ;

— l' et K sont déterminés comme nous venons de le voir ;

— I et t_f sont calculés, connaissent R_c .

La figure XII nous représente le cas de la manipulation (X,5), (les valeurs expérimentales de R_c et de t_c sont portées sur la figure XI).

En abscisse figurent les valeurs de $\Theta = \frac{t_f + t_c}{2}$, et en ordonnée les conductibilités.

Nous voyons sur cette figure XII, que, comme prévu, la conductibilité du mélange varie linéairement avec Θ (l'intervalle de température étant faible, on retrouve ainsi un résultat classique). Pour chaque manipulation, nous avons calculé l'équation de cette droite par la méthode des moindres carrés ; ceci nous permet

- d'interpoler les résultats à des températures bien définies,
- de les extrapoler de 10 degrés à chaque extrémité de l'intervalle de température expérimental; (deux manipulations de contrôle nous ont permis de vérifier par l'expérience le bien fondé d'une telle extrapolation).

Les résultats que nous avons ainsi obtenus sont portés :

- dans le tableau XVI, pour les mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$;
- dans le tableau XVII, pour les mélanges Air- CO_2 .

3. Reproductibilité et précision de ces expériences.

Afin d'examiner la reproductibilité de nos résultats, nous avons fait, sur les gaz purs, toutes les manipulations en double.

Citons en exemple le cas du Méthane pur ; les valeurs relatives à ce cas particulier se trouvent portées dans le tableau XV,

- A la colonne 1 sont portées les valeurs expérimentales de t_c pour une manipulation (Manipulation X,2).
- A la colonne 2 nous avons mis les valeurs expérimentales correspondantes de R_c ;
- A la colonne 3 sont indiquées les valeurs de R_c , calculées par la méthode des moindres carrés (la droite des moindres carrés est déterminée à partir des chiffres des colonnes 1 et 2),
- A la colonne 4 nous avons indiqué les erreurs calculées par la formule ;

$$E = \frac{R_{c \text{ exp.}} - R_{c \text{ calc.}}}{R_{c \text{ exp.}}}$$

- Dans les colonnes 5 et 6, nous avons porté les valeurs expérimentales de t_c et de R_c trouvées lors d'une deuxième manipulation (Manipulation X,13).
- A la colonne 7 sont indiquées les valeurs de R_c , calculées par la droite des moindres carrés **relative à la manipulation X,2**, mais pour les valeurs de t_c figurant à la colonne 5.
- Enfin, à la colonne 8, nous avons indiqué les erreurs calculées entre les chiffres expérimentaux de la manipulation X,13, (colonne 6) et les valeurs calculées figurant à la colonne 7.

Tableau XV.

Reproductibilité des résultats (CH₄ pur)

1	2	3	4	5	6	7	8
t° C	100 R _c expér.	100 R _c calc.	E ‰	t° C	100 R _c expér.	100 R _c calc.	E ‰
18,20	623,25	623,22	- 0,05	18,00	622,85	622,83	- 0,03
18,45	623,70	623,71	- 0,02	18,40	623,70	623,61	+ 0,14
18,70	624,25	624,20	+ 0,08	19,45	625,70	625,67	- 0,05
19,00	624,80	624,79	+ 0,02	20,30	627,40	627,34	- 0,10
19,60	626,00	625,96	+ 0,06	20,55	627,85	627,83	- 0,03
19,85	626,50	626,45	+ 0,08	21,00	628,80	628,71	+ 0,14
20,20	627,20	627,14	- 0,10	21,30	629,35	629,30	- 0,08
20,65	628,05	628,02	+ 0,05	21,75	630,20	630,18	+ 0,03
21,05	628,80	628,81	- 0,02	21,10	628,90	628,91	- 0,02
21,40	629,50	629,50	0,00	21,40	629,40	629,50	- 0,16
21,85	630,35	630,38	- 0,05	22,65	631,95	631,95	0,00
22,20	631,00	631,06	- 0,10	23,10	632,80	632,83	- 0,05
20,95	628,60	628,61	- 0,02	23,45	633,50	633,52	- 0,03
21,20	629,10	629,10	0,00	24,00	634,55	634,59	- 0,06
24,15	634,85	634,89	- 0,06	24,30	635,20	635,18	- 0,03
24,50	635,55	635,58	- 0,05	27,00	640,45	640,48	- 0,05
25,15	636,85	636,85	0,00	27,20	640,90	640,87	+ 0,05
25,50	637,50	637,54	- 0,06	27,70	641,90	641,85	+ 0,08
25,90	638,25	638,32	- 0,11	27,95	642,35	642,34	- 0,02
26,00	638,50	638,52	- 0,03	28,20	642,85	642,83	+ 0,03
26,30	639,10	639,11	- 0,02	28,45	643,30	643,32	- 0,03
26,90	640,20	640,28	- 0,12	28,80	644,00	644,01	- 0,02
27,10	640,70	640,67	+ 0,05	29,00	644,40	644,40	0,00
28,75	643,90	643,91	- 0,02	29,30	645,00	644,99	+ 0,02
29,00	644,35	644,40	- 0,08	29,70	645,70	645,77	- 0,11
29,50	645,40	645,38	+ 0,03	29,90	646,20	646,17	+ 0,05
29,80	646,00	645,97	+ 0,05	30,20	646,80	646,76	+ 0,06
30,40	647,20	647,15	+ 0,08	30,70	647,80	647,74	+ 0,09
30,75	647,90	647,83	+ 0,11				
31,20	648,80	648,72	+ 0,12				
31,65	649,60	649,60	0,00				

On voit donc que l'accord entre les deux manipulations est très bon.

Les erreurs quadratiques moyennes calculées sur les erreurs figurant aux colonnes 4 et 8 sont respectivement de 0,065 ‰ et de 0,071 ‰. Ces deux valeurs sont pratiquement égales, donc nous pouvons dire que ces expériences sont bien reproductibles.

De même, nous avons fait deux manipulations sur le Gaz Carbonique pur, à deux ans d'intervalle ; dans chacun des cas, nous avons calculé la droite des moindres carrés représentant les variations de R_c en fonction de t_c . Nous avons comparé, à différentes températures les valeurs données par ces deux droites : l'écart maximum était de 0,09 ‰.

Tout ceci est confirmé par de nombreuses manipulations sur l'Air que nous avons effectuées au cours de ces recherches.

Nous allons voir maintenant quelle précision nous pouvons attendre de ces expériences.

Pour cela, nous allons raisonner sur un exemple numérique. Reprenons le cas de la manipulation X,5 (49,96 % de CH_4)

Si $t_c = 32^\circ C$; $R_c = 6,6478 \omega$; et $\lambda = 636,8 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.

Si $t_c = 33^\circ C$; $R_c = 6,6668 \omega$; et $\lambda = 639,5 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.

— L'erreur absolue des mesures de R_c était de 0,0002 ω . Les chiffres indiqués montrent qu'un écart de 0,0190 ω correspond à $\Delta \lambda = 2,7 \cdot 10^{-7}$ C. G. S. L'erreur absolue sur λ est donc de $0,028 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.

— Nous listons les températures, t_c , à $1/20^{me}$ de degré près. Or, 1 degré centigrade correspond à $\Delta \lambda = 2,7 \cdot 10^{-7}$ C. G. S. L'erreur absolue qui correspond à la précision obtenue sur t_c , est donc de $0,14 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.

— La différence de potentiel, V , d'alimentation du pont est constante et égale à 2 Volts à $\pm 0,0005$ Volt près. L'erreur relative sur V est donc de $1/4000$. Cela se traduit par une erreur relative sur λ égale à $1/2000^{me}$. (D'après la formule (III,4), λ est proportionnel à I^2 donc à V^2).

Dans le cas numérique cité, cela donne une erreur absolue de $0,32 \cdot 10^{-7}$ C. G. S.

La somme des erreurs absolues est donc approximativement égale à $0,50 \cdot 10^{-7}$ C. G. S. : cet écart est bien comparable à l'écart maximum des points expérimentaux avec la droite des moindres carrés représentée sur la figure XII. Remarquons, d'ailleurs, que pour chaque manipulation nous calculons la droite des moindres carrés représentant les variations de λ en fonction de Θ . Cette méthode donne donc un moyen de compenser les erreurs expérimentales de signe contraire. L'erreur absolue

est donc certainement inférieure à l'erreur calculée. Aussi dans les tableaux XVI et XVII, nous donnons toujours le chiffre situé après la virgule.

Enfin, nous devons dire, pour terminer, que la mesure des pourcentages des mélanges gazeux était faite avec une erreur relative égale à 0,04 %.

Conclusions : Résultats expérimentaux.

Nous avons mesuré les conductibilités thermiques des deux mélanges binaires suivants :

- 1) — Mélange CO_2 — CH_4 de 20 à 60° Centigrades ;
- 2) — Mélange Air— CO_2 , dans le même intervalle de température,
(il s'agit ici évidemment de $\Theta = \frac{t_f + t_c}{2}$).

En conclusion de ce chapitre, nous donnons, sous la forme de deux tableaux numériques, les résultats de ces mesures.

Le tableau XVI donne les conductibilités du premier mélange. Les conductibilités du gaz carbonique sont tirées de la référence (65). Les valeurs relatives au Méthane (corrigées, du fait de la présence des impuretés) sont calculées d'après les valeurs indiquées à la même référence.

Toutes les conductibilités sont exprimées en cal/cm.sec, °C, puis multipliées par 10^7 .

Tableau XVI.

Conductibilité des mélanges CO_2 — CH_4

CH_4 %	λ mél. à 20°C	λ mél. à 30°C	λ mél. à 35°C	λ mél. à 40°C	λ mél. à 45°C	λ mél. à 50°C	λ mél. à 60°C
0,00	385,4	404,2	413,7	423,3	433,1	443,0	463,2
11,34	425,6	446,8	457,4	467,9	478,5	489,1	510,2
23,97	468,5	492,0	503,7	515,5	527,2	539,0	562,4
39,96	531,8	557,8	570,8	583,7	596,7	609,7	635,7
49,96	569,8	597,2	610,9	624,5	638,2	651,9	679,3
60,01	613,4	641,6	655,7	669,8	683,9	698,0	726,2
75,80	682,4	713,2	728,6	743,9	759,3	774,7	805,5
89,96	748,7	781,0	797,2	813,4	829,5	845,7	878,0
100,00	795,5	827,9	844,5	861,4	878,8	896,4	932,5

Dans le tableau XVII nous avons porté, de la même manière, les conductibilités que nous avons mesurées pour les mélanges binaires composés d'Air et de Gaz Carbonique.

c
Tableau XVII.

Conductibilités des mélanges Air—CO₂

CO ₂ %	λ mél. à 20°C	λ mél. à 30°C	λ mél. à 35°C	λ mél. à 40°C	λ mél. à 45°C	λ mél. à 50°C	λ mél. à 60°C
0,00	616,0	635,4	644,6	653,5	662,8	672,0	690,0
19,90	562,5	582,1	592,3	602,4	612,7	621,0	638,7
29,70	538,2	559,0	568,1	577,1	586,2	595,3	613,4
40,80	509,7	530,2	540,8	550,5	560,2	569,5	587,0
49,05	491,5	511,9	521,6	531,2	540,3	549,5	567,3
60,40	466,0	485,2	495,3	505,5	514,7	524,1	542,1
80,60	426,2	443,9	453,3	462,6	471,2	480,0	496,8
87,40	410,6	429,2	438,4	447,8	456,9	465,8	483,5
100,00	387,0	404,8	413,9	423,2	432,4	441,6	460,0

Remarque.

Pour dresser le tableau XVII, nous avons tenu compte de nombreux résultats expérimentaux relatifs aux conductibilités de l'Air et du Gaz Carbonique : (Références : 13, 20, 22, 51, 60, 65, 77, 78). Cela explique la différence entre les valeurs des conductibilités de CO₂ indiquées au tableau XVII.

Deuxième remarque.

Nous avons déjà publié (79) les résultats obtenus sur les mélanges Air—CO₂ à 40° Cent. Le tableau XVII est plus complet et nous avons ajouté un chiffre significatif aux résultats (les expériences postérieures à notre publication et les calculs d'erreurs que nous avons fait nous permettent, en effet, de le faire).

CONCLUSION de la TROISIÈME PARTIE.

Dans le premier chapitre de cette partie, nous avons décrit sommairement l'appareil que nous avons construit pour déterminer les conductibilités thermiques des mélanges gazeux.

Nous avons ensuite exposé la méthode qui nous permettait de calculer ces conductibilités à partir de nos résultats expérimentaux. Cette méthode est une méthode « relative » : en effet, elle nous permet de tenir compte, d'une manière plus précise qu'une méthode « absolue », des échanges de chaleur parasites et des défauts géométriques de construction de la cellule.

En conclusion, nous avons donné, sous forme de tableaux numériques, les résultats de nos mesures.

QUATRIÈME PARTIE.

Influence de la pression.

CHAPITRE I

Calcul des coefficients d'échange de chaleur.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux.

CONCLUSION.

INTRODUCTION.

Au deuxième chapitre de la troisième Partie, nous avons exposé le principe d'une méthode de mesure des conductibilités des mélanges. Cette méthode nous permettait de déterminer les conductibilités à partir de nos résultats expérimentaux sans qu'il soit nécessaire de calculer les échanges de chaleur parasites (par rayonnement, convection, conductibilité par les sorties de courant, entre autres) : cela n'était possible qu'en faisant des mesures relatives.

Néanmoins, nous avons voulu déterminer l'importance de ces échanges de chaleur et, notamment, mesurer l'influence de la convection sur l'échange global d'énergie calorifique.

Pour cela, nous avons fait de nombreuses manipulations sur des gaz purs, mais à des pressions variables (notre domaine expérimental de pression s'étend depuis 5 mm. de Mercure jusqu'à 760 mm.),

D'ailleurs, il convient de remarquer que les études portant sur les échanges de chaleur, dans un domaine de pression comparable au nôtre, sont rares. Citons cependant les travaux de Madden et Piret (80) qui donnent diverses corrélations entre les nombres de Nusselt, de Grashof et de Prandtl et ceux de Vines (81) qui travaille à des pressions comprises entre 200 mm. et 760 mm. de Mercure.

Dans le premier chapitre, nous allons montrer comment il est possible de calculer les divers coefficients d'échange de chaleur. Dans le deuxième chapitre, nous exposons nos résultats expérimentaux et les conclusions que nous pouvons en tirer.

CHAPITRE I

CALCUL DES COEFFICIENTS D'ECHANGE DE CHALEUR

1. Définition des coefficients.

Plaçons nous d'emblée dans le cas pratique de nos expériences ; celles-ci sont effectuées à l'aide de la cellule que nous avons décrite à la troisième partie.

Le filament de Platine, dont la longueur et le diamètre sont respectivement l et d , perd, par unité de temps, une quantité de chaleur Q . Si t_f est la température moyenne du fil et t_c celle de la paroi, nous avons :

$$Q = hS (t_f - t_c) \quad (IV,1)$$

où :

$S = \pi dl$, est la surface du filament,

et h représente le coefficient global d'échange de chaleur ; il est exprimé en $\text{cal.cm.}^{-2} \text{ sec.}^{-1} (^\circ\text{Cent.})^{-1}$.

On définirait, de même, les coefficients d'échange de chaleur

— par rayonnement, r ,

— par conductibilité à travers les sorties de courant, c .

$$Q_r = r S (t_f - t_c) \quad (IV,2)$$

$$Q_c = c S (t_f - t_c) \quad (IV,3)$$

Dans ces deux dernières équations, Q_r et Q_c représentent respectivement les quantités de chaleur perdues par rayonnement et par conduction à travers les sorties de courant. Nous définissons c par rapport à la surface externe du filament pour que ce coefficient soit homogène aux autres coefficients de transfert de chaleur.

Nous définissons un quatrième coefficient d'échange, α , par la relation :

$$\alpha = h - r - c \quad (IV,4)$$

α représente donc le coefficient d'échange de chaleur perdue par convection et par conductibilité pure.

Nous nous proposons de calculer ces divers coefficients.

2. Principe du calcul de h , r , et c .

a) Calcul de h -

Le fil de Platine, de résistance R_c , est parcouru par une intensité I . L'équation d'échange de chaleur s'écrit immédiatement :

$$\frac{R_c I^2}{l} = h S (t_f - t_c) \quad \text{d'où :}$$

$$h = \frac{1}{l \cdot \pi d l} \cdot \frac{R_c I^2}{t_f - t_c} \quad (\text{IV},5)$$

β) Calcul de r -

Nous avons immédiatement :

$$r = \frac{\epsilon \sigma (T_f^4 - T_c^4)}{t_f - t_c} \quad (\text{IV},6)$$

où : T_f et T_c sont les températures absolues correspondant à t_f et t_c ,

σ est le coefficient de Stefan

$$(\sigma = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ calc.sec.}^{-1} \text{ cm.}^{-2} (\text{°K})^{-4})$$

ϵ est le pouvoir émissil du filament. Nous avons pris dans nos calculs $\epsilon = 0,10$; dans le cas des filaments de Platine, c'est une valeur moyenne aux températures que nous utilisons (82) (r étant très faible devant h , comme nous le verrons, la précision est suffisante).

γ) Calcul de c -

Pour calculer c , il semble nécessaire de connaître la répartition de la température t le long du filament. En réalité, il n'en est rien comme nous allons le montrer.

Supposons un point du filament de Platine défini par sa distance, z , à l'une des extrémités. L'équation de la chaleur s'écrit alors :

$$-\frac{d}{dz} \left(\lambda_p \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{dt}{dz} \right) + \pi d \alpha' (t - t_c) = \frac{R_c I^2}{l} \quad (\text{IV},7)$$

où :

— λ_p est la conductibilité thermique du Platine (on la supposera constante : dans nos manipulations cette hypothèse est vérifiée à 0,1 % près).

— α' est le coefficient de transfert englobant le rayonnement, la conductibilité et la convection : $\alpha' = \alpha + r$.

Les autres symboles ont été définis dans ce qui précède,

Supposons, en outre, que α' ne dépende que de t_c et que R_c puisse se mettre sous la forme : $R_c(t) = R_c(t_c) [1 + a(t - t_c)]$

L'équation (IV,7) s'écrit alors :

$$-\lambda_p \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{d^2 t}{dz^2} + \pi d \alpha' (t - t_c) = \frac{R_c (t_c) I^2}{l} [1 + a (t - t_c)] \quad (\text{IV},8)$$

D'autre part c sera défini par :

$$c = 2 \cdot \frac{\lambda_p \cdot \frac{\pi d^2}{4} \left(\frac{dt}{dz} \right)_z = 0}{\pi d l (t_f - t_c)}$$

qui se simplifie en donnant :

$$c = \frac{\lambda_p d \left(\frac{dt}{dz} \right)_z = 0}{2 l (t_f - t_c)} \quad (\text{IV},9)$$

Cette relation nous montre que pour calculer c il suffit de connaître $\frac{dt}{dz}$ pour $z = 0$.

Pour calculer $\left(\frac{dt}{dz} \right)_z = 0$ nous allons utiliser l'équation (IV,8)

Supposons tout d'abord qu'il existe, au milieu du filament, une région où la température est constante et égale à t_f ; il vient alors :

$$\pi d \alpha' (t_f - t_c) = \frac{R_c (t_c) I^2}{l} [1 + a (t_f - t_c)] \quad (\text{IV},10)$$

Remplaçons alors $\frac{R_c (t_c) I^2}{l}$, dans l'équation (IV,8), par sa valeur donnée par (IV,10). Puis multiplions les deux membres de (IV,8) par $\frac{dt}{dz}$ et intégrons ; nous obtenons :

$$\left(\frac{dt}{dz} \right)_{z=0} = 2 (t_f - t_c) \sqrt{\frac{\alpha'}{\lambda_p d [1 + a (t_f - t_c)]}}$$

Alors, l'équation (IV,9) nous donne :

$$c = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{\lambda_p d \alpha'}{1 + a (t_f - t_c)}} \quad (\text{IV},11)$$

Donc si l'on connaît α' , on en déduit c. Malheureusement, comme nous l'avons vu, $\alpha' = r + a = h - c$: on fait donc une résolution par approximations successives.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer h, r et c (donc α par différence) à partir de nos résultats expérimentaux.

Nous allons voir, à présent, l'influence d'un saut éventuel de température à la surface du Platine.

3. Influence du coefficient d'accomodation.

Définissons tout d'abord le coefficient d'accommodation, ac . Supposons une molécule gazeuse à la température t ; elle frappe une surface métallique dont la température est t_f et quitte cette surface à une température t' ($t' < t_f$).

Nous aurons :

$$ac = \frac{t' - t}{t_f - t} \quad (IV,12)$$

Mais alors, à la surface métallique, nous avons un saut de température Δt tel que $\Delta t = - \gamma \frac{dt}{dn}$ où $\vec{n}$ est le vecteur unitaire normal à la surface.

Smoluchowski (83) a montré que :

$$\gamma = \frac{15}{2\pi} L \frac{2 - ac}{2 ac} \quad (IV,13)$$

où L est le libre parcours moyen des molécules.

Avec ces hypothèses, l'équation d'échange de chaleur entre deux cylindres concentriques (en négligeant le rayonnement et la conductibilité par les sorties de courant) pourra s'écrire :

$$\frac{R_c I^2}{J} = \frac{2 \pi l \lambda (t_f - t_c)}{K + \frac{\gamma}{r_f} + \frac{\gamma'}{r_c}}$$

où : — K tiendra compte de la conductibilité pure et de la convection,

— r_f et r_c sont les rayons du filament et de la cellule. Pour la cellule utilisée $\frac{r_c}{r_f} = 200$; nous négligerons donc le

terme en $\frac{\gamma'}{r_c}$,

il vient alors :

$$\frac{R_c I^2}{J} = \frac{2 \pi l \lambda (t_f - t_c)}{K + \frac{\gamma}{r_f}} \quad (IV,14)$$

Dushman (84) donne une relation qui permet de calculer le libre parcours moyen L :

$$L = 8,589 \cdot \frac{\eta}{p_{mm}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (IV,15)$$

où : η est la viscosité du gaz en poises,
 p est la pression en mm. de Mercure,
 T et M sont la température absolue et la masse moléculaire,
 L est exprimé en centimètres.

Si l'on combine les équations (IV,13), (IV,14) et (IV,15), il vient (en prenant $rf = 2,5 \cdot 10^{-3}$ cm.) :

$$\frac{R_c \cdot l^2}{J} = \frac{2 \pi l \lambda (t_f - t_c)}{K + \frac{C}{p_{mm}}} \quad (\text{IV,16})$$

$$\text{où } C = 8,2019 \cdot 10^{-3} \eta \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \frac{2 - ac}{2 ac} \quad (\text{IV,17})$$

Tout cela est écrit en négligeant le rayonnement et la conduction par les bouts de la cellule : nous devons donc considérer le coefficient d'échange α , défini par (IV,4). Mais alors on voit immédiatement que :

$$\alpha = \frac{2}{d} \cdot \frac{\lambda}{K + \frac{C}{p_{mm}}} \quad (\text{IV,18})$$

L'équation (IV,18) peut s'écrire évidemment :

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{d}{2 \lambda} \left(K + \frac{C}{p_{mm}} \right) = \frac{1}{400 \lambda} \left(K + \frac{C}{p_{mm}} \right) \quad (\text{IV,19})$$

en remplaçant d par $5 \cdot 10^{-3}$ cm,

Donc, si nous avons un saut de température à l'interface Platine/Gaz, $\frac{1}{\alpha} = f\left(\frac{1}{p}\right)$ sera une droite. Le coefficient angulaire de cette droite, $\frac{C}{400 \lambda}$, nous permettra de calculer le coefficient d'accommodation du gaz sur le filament de Platine, ac .

4. Conclusion.

Dans le chapitre, nous avons vu comment il nous était possible de calculer les divers coefficients d'échange, h , r , c , et α . Nous verrons, dans le chapitre suivant, comment il est possible d'apprécier l'importance des phénomènes de convection.

De plus, nous avons donné les relations qui nous permettent de calculer des coefficients d'accommodation d'après nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1. Mode opératoire.

Nous utilisons, pour ces manipulations, une des trois cellules décrites à la troisième partie (la longueur du fil de Platine, déterminée par des mesures de Résistances est de 10,80 cm.). Le circuit électrique est celui qui est schématisé sur la figure X.

Nous remplissons, au préalable, la cellule d'un gaz pur à une pression mesurée au cathétomètre. Puis, faisant varier la température t_c du bloc de laiton, de 15 à 20°C environ, nous mesurons (30 mesures environ par manipulation) la résistance R_c du fil de Platine.

Pour chaque manipulation, nous construisons la courbe :

$$\frac{R_c \cdot I^2}{t_f - t_c} = f \left(\frac{t_f + t_c}{2} \right) \text{ ou } I \text{ et } t_f \text{ sont calculés comme nous l'avons vu plus haut.}$$

Ces courbes sont des droites, à l'erreur expérimentale près.

Nous calculons, comme de coutume, l'équation de ces droites par la méthode des moindres carrés. Cela fournit une série de valeurs de

$$\frac{R_c \cdot I^2}{t_f - t_c} \text{ en fonction de } \Theta = \frac{t_f + t_c}{2}$$

Pour faire ces manipulations, nous avons utilisé cinq gaz différents :

- de l'Air décarbonaté et déshydraté,
- du Gaz Carbonique titrant 99,98 % en CO_2 ,
- de l'Argon « Nertal » à 99,99 % en Argon,
- de l'Ethane dont la pureté était de 99,7 %,
- de l'Hydrogène industriel titrant environ 99 % en Hydrogène.

Pour chaque gaz nous faisons 10 à 15 manipulations à des pressions s'échelonnant entre 5 mm. et 760 mm. de Mercure.

Remarque.

Nous mesurons les pressions de remplissage P_0 à la température :

$\Theta_0 = \frac{t_{f0} + t_{c0}}{2}$. Bien entendu, lorsque nous calculons les coefficients d'échange à une température $\Theta \neq \Theta_0$, nous faisons une correction de pression.

2. Les courbes $\alpha = f(p)$ à θ constante.

Pour calculer α à partir des valeurs expérimentales de $\frac{R_c}{t_f - t_c} \frac{l^2}{t_c}$

nous calculons ;

- h par la relation (IV,5)
- r par la relation (IV,6)
- c par la relation (IV,11).

D'où $\alpha = h \cdot r \cdot c$.

Nous avons construit les courbes $\alpha = f(p_{mm})$, (à une température $\theta = \frac{t_f + t_c}{2}$ fixe), pour les cinq gaz étudiés.

La figure XIII représente la courbe relative à l'Hydrogène à $\theta = 25^\circ\text{C}$.

La figure XIV représente le cas de l'Ethane à 40°C .

Le tableau XVIII contient les valeurs de α que nous avons ainsi mesurées. Ces valeurs de α (colonnes 4 et 8 sont exprimées en $\text{cal. cm}^{-2} \cdot \text{sec.}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ puis multipliées par 10^{+5} .

Tableau XVIII.

Coefficients, α , d'échange de chaleur.

1	2	3	4	5	6	7	8
Gaz	θ ($^\circ\text{C}$)	p_{mm}	$\alpha \cdot 10^{+5}$	Gaz	θ ($^\circ\text{C}$)	p_{mm}	$\alpha \cdot 10^{+5}$
Air	40	756,5	494,5	Argon	40	50,8	330,3
id.	40	506,1	494,0	id.	40	20,6	320,6
id.	40	399,1	493,6	id.	40	11,8	307,2
id.	40	324,9	493,1	Ethane	40	755,3	432,0
id.	40	252,3	492,5	id.	40	752,0	431,7
id.	40	151,5	490,9	id.	40	687,4	430,1
id.	40	90,3	489,5	id.	40	612,5	429,5
id.	40	51,15	484,3	id.	40	519,0	427,9
id.	40	26,31	474,9	id.	40	509,8	428,2
id.	40	10,4	444,8	id.	40	409,3	427,4
CO ₂	45	764,0	333,5	id.	40	306,5	426,5
id.	45	758,5	333,7	id.	40	254,3	426,0

1	2	3	4	5	6	7	8
Gaz	θ (°C)	p_{mm}	$\alpha \cdot 10^{-15}$	Gaz	θ (°C)	p_{mm}	$\alpha \cdot 10^{-15}$
CO ₂	45	749,6	333,1	Ethane	40	184,5	425,5
id.	45	746,3	333,1	id.	40	122,2	424,7
id.	45	662,1	332,4	id.	40	71,7	423,5
id.	45	572,9	331,3	id.	40	41,1	421,3
id.	45	546,8	331,2	id.	40	25,8	419,1
id.	45	481,3	330,8	id.	40	14,0	413,2
id.	45	399,2	329,5	H ₂	25	752,6	3067,1
id.	45	322,7	329,4	id.	25	504,3	3047,6
id.	45	198,3	327,0	id.	25	398,0	3032,0
id.	45	98,84	325,4	id.	25	298,6	3013,8
id.	45	15,9	317,4	id.	25	151,6	2939,4
Argon	40	750,0	337,8	id.	25	80,78	2826,3
id.	40	622,2	337,6	id.	25	71,45	2810,3
id.	40	505,7	337,1	id.	25	70,61	2803,4
id.	40	350,3	336,7	id.	25	50,7	2710,2
id.	40	301,0	336,4	id.	25	15,55	2182,7
id.	40	160,7	335,2	id.	25	5,6	1457,6
id.	40	90,7	333,6				

L'examen de ces courbes et de ces valeurs numériques nous indique que lorsque la pression diminue, à partir de la pression atmosphérique, α commence à diminuer lentement puis beaucoup plus rapidement. Ce changement dans le comportement de α , se fait aux environs d'une pression p_s qui varie suivant le gaz étudié.

Nous pressentons déjà qu'il y aura deux régimes d'échange de chaleur suivant que p sera supérieur ou inférieur à p_s . Nous allons préciser cela dans ce qui va suivre.

Remarque.

La figure XIV, relative à l'Ethane, montre que la courbe $\alpha = f(p_{mm})$ présente un point d'inflexion aux environs de 400 mm. Ce phénomène est établi expérimentalement (les 4 manipulations relatives aux pressions

supérieures à 600 mm. font, en effet, partie de 3 séries d'expériences bien distinctes). Sa signification physique est assez difficile à trouver : peut être ce phénomène est-il dû à une réaction d'une impureté de l'Éthane sur le filament de Platine ?

3. Les courbes $\alpha = f(\sqrt{p_{mm}})$.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas essayé d'apprécier numériquement l'importance des phénomènes de convection dans les échanges de chaleur qui se produisent dans notre cellule.

Nous allons le faire de la manière suivante.

Nous savons bien que le coefficient d'échange de chaleur par convection varie avec la pression : il est d'ailleurs proportionnel à la racine carrée de p .

Au contraire, la conductibilité thermique d'un gaz est pratiquement indépendante de la pression, dans notre domaine de pression expérimental.

Les deux phénomènes de conduction et de convection ne peuvent physiquement se séparer ; mais en fait, suivant en cela les conclusions de Gosse (85), il est possible d'écrire, dans le cas de la convection naturelle sur les filaments métalliques :

$$\alpha = \alpha_{\text{cond.}} + \alpha_{\text{conv.}} \quad (\text{IV},20)$$

Dans cette relation, $\alpha_{\text{cond.}}$ et $\alpha_{\text{conv.}}$ représentent les coefficients d'échange par conductibilité et par convection (si nous considérons ces deux phénomènes comme séparés).

Mais alors on peut écrire :

$$\alpha_{\text{conv.}} = B \sqrt{p_{mm}} \quad (\text{IV},21)$$

Si nous supposons qu'il n'y a pas de gradient de température à la surface du fil, l'équation (IV,18) peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{2}{d} \cdot \frac{\lambda}{\text{Log}_{nep} \frac{D}{d}} + B \sqrt{p_{mm}}$$

ou encore ;

$$\alpha = \frac{400 \lambda}{\text{Log}_{nep} \frac{D}{d}} + B \sqrt{p_{mm}} \quad (\text{IV},22)$$

(avec $d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$).

Si nous construisons les courbes $\alpha = f(\sqrt{p})$, nous devons donc avoir une droite dans le domaine de pression où le gradient de température est négligeable.

C'est bien ce que nous observons pour les gaz étudiés,

Pour l'Air, le Gaz Carbonique, l'Argon, l'Hydrogène, ces courbes sont des droites pour $p_s < p < 760$ mm. (nous n'avons pas fait de manipulations au-dessus de la pression atmosphérique),

Pour l'Ethane, nous avons une droite entre 100 et 500 mm. seulement : cela est dû à l'anomalie signalée plus haut.

La figure XV nous présente le cas de l'Hydrogène à $\theta = 25^\circ\text{Cent.}$

Bien entendu, nous avons déterminé l'équation de ces droites ; les résultats sont réunis dans le tableau XIX.

Tableau XIX.

Coefficients de convection

Gaz	θ °C	$(\alpha_{\text{conv.}} \text{ en CGS}) \cdot 10^5$	Domaine de pressions
Air	40	$\alpha_{\text{conv.}} = 0,175 \sqrt{p_{\text{mm}}}$	$150 \leq p_{\text{mm}} \leq 760$
CO ₂	45	$\alpha_{\text{conv.}} = 0,450 \sqrt{p_{\text{mm}}}$	$80 \leq p_{\text{mm}} \leq 760$
A	40	$\alpha_{\text{conv.}} = 0,125 \sqrt{p_{\text{mm}}}$	$200 \leq p_{\text{mm}} \leq 760$
C ₂ H ₆	40	$\alpha_{\text{conv.}} = 0,282 \sqrt{p_{\text{mm}}}$	$100 \leq p_{\text{mm}} \leq 500$
H ₂	25	$\alpha_{\text{conv.}} = 5,05 \sqrt{p_{\text{mm}}}$	$250 \leq p_{\text{mm}} \leq 760$

Nous avons ainsi un moyen d'apprécier l'importance des phénomènes de convection dans notre appareil.

Nous donnerons en conclusion de ce chapitre les valeurs numériques des différents coefficients d'échange de chaleur. (Tableau XX).

4. Les courbes $\frac{1}{\alpha} = f\left(\frac{1}{p}\right)$.

La relation (IV,19) nous a montré que, lorsque l'influence du saut de température interfacial devient prépondérante, les courbes $\frac{1}{\alpha} = f\left(\frac{1}{p}\right)$ se réduisent à des droites. Nous avons construit ces courbes afin de déterminer le domaine de pression où ce phénomène est important et nous avons constaté que, aux faibles pressions, les courbes étaient effectivement des droites à l'erreur expérimentale près. Cela se produit pour $p \leq p_s$.

La figure XVI nous montre un exemple de ces courbes : il s'agit du cas de l'Éthane à 40°C (l'anomalie relative à ce gaz n'a aucune influence aux faibles pressions).

L'examen simultané des courbes $\alpha = f(\sqrt{p})$ et $\frac{1}{\alpha} = f\left(\frac{1}{p}\right)$

nous permet de déterminer p_s . Evidemment, le passage du domaine de convection au domaine où le saut de température interfacial est prépondérant se fait d'une manière progressive : aussi la détermination de p_s n'est qu'approchée. Voici cependant les valeurs que nous avons trouvées :

Air à 40°C	—	$p_s = 150$ mm.
CO ₂ à 45°C	—	$p_s = 80$ mm.
A à 40°C	—	$p_s = 200$ mm.
C ₂ H ₆ à 40°C	—	$p_s = 100$ mm.
H ₂ à 25°C	—	$p_s = 250$ mm.

En conséquence, nous voyons que l'influence du saut de température, à l'interface Platine-Gaz, devient importante à des pressions très élevées, il est donc possible de déterminer des coefficients d'accommodation à des pressions beaucoup plus grandes que celles qui correspondent au régime de Knudsen. Nous avons calculé ces coefficients d'accommodation en utilisant les équations (IV,19) et (IV,17) et nous avons trouvé :

- pour l'Air : $ac = 0,65$ pour $t_f = 54^\circ\text{C}$.
- pour l'Argon : $ac = 0,62$ pour $t_f = 60^\circ\text{C}$.
- pour l'Hydrogène : $ac = 0,23$ pour $t_f = 28^\circ\text{C}$.

Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées par Dickins (86) qui travaillait d'ailleurs à des pressions plus basses et à des températures différentes : cela ne doit pas nous étonner car ac dépend beaucoup de la température et de l'état de surface du métal.

5. Les courbes $Nu = f(\text{Gr.Pr.})$

Pour terminer cette étude, nous indiquons sur la figure XVII, les variations de $\log Nu$ en fonction de $\log (\text{Gr.Pr.})$ pour les cinq gaz étudiés

Pour cela :

$$Nu = \text{Nombre de Nusselt} = \frac{\alpha d}{\lambda}$$

$$Gr = \text{Nombre de Grashof} = \frac{g \beta \rho^2 d^3 (t_f - t_c)}{\eta^2}$$

$$Pr = \text{Nombre de Prandlt} = \frac{c_p \eta}{\lambda}$$

Dans ces relations, nous avons :

- α : coefficient d'échange de chaleur précédemment défini,
- d : diamètre du fil ($d = 5.10^{-3}$ cm.),
- η et λ sont respectivement les viscosités et conductibilités thermiques du gaz à la température Θ . Elles sont exprimées en C. G. S.
- g est l'accélération de la pesanteur ($g = 980,7$ cm. sec $^{-2}$)
- β est le coefficient de dilatation du gaz à pression constante,
- ρ est la masse spécifique du gaz.
- t_f et t_c sont les températures moyennes du fil et de la cellule,
- c_p est la chaleur spécifique du gaz à pression constante.

La figure XVII nous montre que les cinq courbes sont voisines les unes des autres. Le passage du domaine de convection au domaine où le saut de température est important se fait pour une valeur de Gr.Pr. comprise entre 10^{-5} et 10^{-7} (suivant le gaz).

Si au contraire, on porte sur un même graphique les courbes $\frac{1}{Nu} = f\left(\frac{L}{d}\right)$ (où L est le libre parcours moyen, et d le diamètre du filament de Platine), on constate que la pression p_s correspond à une valeur de $\frac{L}{d}$ voisine de 10^{-2} .

Nous avons donc, lors de nos expériences, un saut de température interfacial alors que le libre parcours moyen n'est encore que le centième du diamètre du fil.

Remarque.

Toutes ces conclusions sont confirmées par des calculs que nous avons effectués sur les résultats expérimentaux de Taylor et Johnston (66) : ces mesures portaient sur l'air à 0°C.

6. Les coefficients d'échange de chaleur

Pour terminer, nous donnons dans le tableau XX les valeurs numériques des différents coefficients d'échange de chaleur ; ces valeurs sont relatives à la pression atmosphérique, sauf pour l'Ethane à cause de l'anomalie que nous avons notée. Tous ces coefficients sont exprimés en cal.cm $^{-2}$ sec. $^{-1}$, puis multipliés par 10^5 .

Tableau XX.

Les coefficients d'échange de chaleur.

Gaz	p_{mm}	$t^{\circ}C$	h	r	c	α conv.	α cond.	α cond. h
Air	756,5	40	514,3	1,7	18,1	4,8	489,7	0,952
CO ₂	764,0	45	349,9	1,8	14,6	12,4	321,1	0,918
A	750,0	40	354,2	1,7	14,7	3,4	334,4	0,944
C ₂ H ₆	409,3	40	445,8	1,7	16,7	5,7	421,7	0,946
H ₂	752,6	25	3115,0	1,5	46,5	138,5	2928,5	0,940

Nous voyons, sur ce tableau, que la « proportion de conduction pure » est en général voisine de 95 % de l'échange de chaleur totale. Bien entendu, cette proportion augmente si on diminue la pression ; mais pour $p \leq p_s$, il devient nécessaire de tenir compte du saut de température à la surface du fil de Platine.

CONCLUSION.

Dans cette partie de notre travail, nous avons exposé une méthode qui nous permettait, à partir de mesures expérimentales, de calculer les divers coefficients d'échange de chaleur intervenant dans nos expériences.

Cela nous a permis de mettre en évidence une zone de pressions où le saut de température à la surface métallique devient très important : cette zone commence à des pressions plus élevées que celles admises habituellement.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les conductibilités thermiques des mélanges gazeux et notamment de trouver des relations permettant de les prévoir à priori.

Pour cela, nous avons été amenés à étudier, au préalable, les propriétés des gaz purs. Ceci nous a conduit à choisir un potentiel des forces inter-moléculaires, puis à en déterminer les constantes par une méthode nouvelle. Ensuite, nous calculons les « coefficients de transport » des gaz purs avec une bonne approximation.

Dans la deuxième partie de cet exposé, nous abordons l'étude des viscosités et des conductibilités thermiques des mélanges binaires.

Nous utilisons pour cela des formules théoriques de Hirschfelder ; bien entendu, nous employons les valeurs des constantes de potentiel de forces déterminées à la première partie.

L'accord entre les valeurs ainsi calculées et les résultats expérimentaux n'est qu'approximatif.

Aussi nous avons été amenés à proposer des formules nouvelles, beaucoup plus simples ; en général, ces dernières rendent compte, avec une erreur faible, des valeurs expérimentales.

De plus, nous avons construit un appareil permettant de mesurer les conductibilités thermiques de mélanges gazeux. Nous avons effectué ces mesures sur deux mélanges différents dans un domaine de température qui mesure 40 degrés Centigrades. Dans la troisième partie, nous exposons le résultat de ces mesures, et la méthode qui nous a permis d'aboutir à ces résultats. Bien entendu, nous appliquons, dans la deuxième partie, les différentes formules proposées à ces mesures.

Puis, dans la quatrième partie de cet exposé, nous avons fait une étude systématique de l'influence de la pression sur les échanges de chaleur dans notre cellule. Cela nous a permis de déterminer les divers coefficients d'échanges de chaleur ; de plus nous avons mis en évidence une influence notable des coefficients d'accommodation à des pressions relativement élevées.

L'appareil que nous avons construit peut être utilisé à des fins analytiques. Dans l'annexe qui va suivre, nous exposons les résultats qu'il nous a permis d'obtenir dans ce domaine.

ANNEXE.

ANALYSE DES MELANGES BINAIRES PAR CONDUCTIBILITE THERMIQUE.

L'appareil que nous avons décrit dans la troisième partie nous a permis de mesurer des conductibilités de mélanges gazeux.

Bien entendu, il est possible de faire l'opération inverse, c'est-à-dire que nous pouvons nous servir de cet appareil pour analyser des mélanges gazeux binaires. C'est ce que nous avons fait suivant deux méthodes différentes.

Tout d'abord, nous allons exposer les résultats que nous avons obtenus en utilisant **deux cellules** placées dans deux branches adjacentes du pont de Wheatstone.

Ensuite nous dirons rapidement ce que l'on peut attendre d'un tel appareil, fonctionnant avec **une seule cellule de mesure**.

I. — APPAREIL D'ANALYSE COMPRENANT DEUX CELLULES.

Généralement les appareils d'analyse de gaz par conductibilité thermique comprennent deux cellules :

- La première renferme le gaz à analyser. C'est « la cellule de mesure » ;
- La seconde, dont la température externe est identique, renferme un gaz de référence, C'est la « cellule de référence », qui sera aussi semblable à la première que possible.

Le rôle de la cellule de référence est multiple :

- d'une part, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs, elle accroît la sensibilité de l'appareil ;
- d'autre part, elle est destinée à « amortir » l'influence de la température t_c sur les lectures.

Sans entrer dans les détails, disons simplement que la température t_c n'aurait aucune influence si les deux cellules étaient exactement identiques, c'est-à-dire

- si elles étaient remplies du même gaz,
- et si elles étaient géométriquement les mêmes.

La première de ces conditions n'est jamais vérifiée en analyse de gaz ; la seconde est extrêmement difficile à réaliser pratiquement, avec une bonne précision.

Aussi l'influence de la température externe, t_c , est toujours notable : cette influence est d'autant plus marquée que les deux cellules sont plus différentes.

Il n'en reste pas moins que le montage à deux cellules accroît la sensibilité de l'appareil. Aussi nous avons jugé intéressant de montrer un exemple des courbes d'étalonnage que nous avons obtenues.

Courbes d'étalonnage : Cas des mélanges Air-CO₂

Les cellules que nous avons utilisées sont décrites dans la troisième partie de cet exposé.

Le montage électrique est le même que celui qui est représenté sur la figure X.

La « cellule de mesure » est placée sur la branche du pont de Wheatstone marquée « cellule ».

La résistance fixe de 10 Ohms, placée sur la branche adjacente, est remplacée par la « cellule de référence ». Cette dernière, au cours de ces expériences, est toujours remplie d'Air, à la pression atmosphérique.

Le mode opératoire est identique à celui que nous avons utilisé lors des mesures de conductibilités. Pour chaque mélange étalonné, nous construisons la courbe : $R_v = f(t_c)$

où : R_v est la résistance variable du pont,

t_c est la température du bloc de laiton.

Notons que, en première approximation, on trouve par le calcul que ces courbes sont des droites. En réalité, notre appareil est suffisamment sensible pour mettre en évidence une légère concavité de ces courbes.

Ces courbes étant construites pour un certain nombre de mélanges étalons, il suffit de tracer, t_c **restant fixe**, les courbes $R_v = f(x)$,

où x est le pourcentage du mélange en CO_2 ,

Ces courbes sont représentées sur la figure XVIII pour des températures t_c égales à 20,25 et 30 degrés Centigrades.

On voit, sur cette figure, que plus la proportion de CO_2 augmente, plus l'influence de la température t_c se fait sentir ; cela était attendu car la cellule de référence est remplie d'air.

De plus, pour $x = 0$, les trois courbes ne coïncident pas exactement ; cela est dû au fait que les deux cellules ne sont pas géométriquement identiques (situation du fil par rapport aux parois, longueur de ce fil).

La sensibilité d'un tel appareil peut être calculée grossièrement de la manière suivante.

Si nous nous plaçons à $t_c = 25^\circ \text{ Cent.}$, nous voyons que :

— pour $x = 0$ $R_v = 1037,70 \text{ Ohms.}$

— pour $x = 100$ $R_v = 1101,75 \text{ Ohms.}$

Donc pour un écart de 100 % sur x , on observe une variation de 64,05 Ohms ; or, on apprécie facilement 0,02 Ohms. En assimilant la courbe d'étalonnage à une droite, on voit que la sensibilité de l'appareil est de 0,03 % (en valeur absolue du pourcentage en CO_2).

Nous avons également cherché si les courbes représentées sur la figure XVIII pouvaient se représenter par des équations simples.

Nous avons trouvé qu'elles vérifiaient les relations suivantes :

$$\log. (R_v - R_0) = \alpha + \beta \log. x$$

$$\log. (R_{100} - R_v) = \alpha' + \beta' \log. x'$$

Dans ces deux relations ;

— R_0 est la résistance R_v rétablissant l'équilibre du pont quand les deux cellules sont remplies d'air,

— R_{100} est la résistance équilibrant le pont si les cellules sont remplies de CO_2 .

— x est le pourcentage en CO_2 ,

— x' est le pourcentage du mélange en Air.

— $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ sont les coefficients numériques.

Ainsi, à 25° Cent. nous avons :

$$\log (R_v - R_0) = -0,3683 + 1,0841 \cdot \log. x \quad (R_0 = 1037,70 \text{ Ohms}),$$

ou bien :

$$\log. (R_{100} - R_v) = -0,0700 + 0,9429 \cdot \log. x' \quad (R_{100} = 1101,75 \text{ Ohms}).$$

La première de ces deux équations rend compte des valeurs expérimentales avec une erreur maximum de 0,9 %.

L'utilité de telles relations est évidente ; elle peuvent permettre, en effet, de construire des courbes d'étalonnage avec peu de points expérimentaux (théoriquement deux mesures sur deux mélanges différents suffisent).

II. — APPAREIL D'ANALYSE NE COMPORTANT QU'UNE CELLULE.

Un appareil d'analyse par conductibilité peut, comme nous l'avons déjà vu, fonctionner avec une seule cellule : la « cellule de mesure ». Le circuit électrique est alors exactement celui qui est représenté sur la figure X ; le mode opératoire est, lui aussi, le même que celui que nous avons utilisé pour les mesures de conductibilité.

Dans ce cas également, nous construisons, pour différents mélanges étalons, les courbes $R_c = f(t_c)$: ces courbes sont des droites (voir à la troisième partie).

Puis, supposant t_c fixe nous construisons les courbes $R_c = f(x)$, où x est le pourcentage du mélange en l'un des deux gaz.

La figure XIX nous donne un exemple de ces courbes d'étalonnage.

Elle se rapporte à un mélange $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, la température du bloc de laiton étant égale à 24° Cent. (Les points expérimentaux sont entourés d'un cercle),

Nous avons également construit les courbes analogues, dans le cas des mélanges Air-CO₂. Nous avons constaté dans ce cas, pour $t_c = 25^\circ \text{ Cent.}$, que, si le pourcentage en CO₂ passe de 0 à 100 %, la résistance de la cellule augmente de 0.2680 Ohms. Cette valeur $\Delta R_v = 26,80 \text{ Ohms.}$ est à rapprocher de la valeur $\Delta R_v = 64,05 \text{ Ohms.}$ observée dans les mêmes conditions mais pour l'appareil comportant une cellule de référence. On voit donc que, en supprimant la cellule de référence, on divise pratiquement la sensibilité de l'appareil par 2. Par conséquent, on peut se demander pourquoi nous avons envisagé le cas d'un appareil fonctionnant sans cellule de référence.

La réponse est la suivante : dans ce cas, il est possible de faire un étalonnage « à priori » de l'instrument en ne connaissant que les valeurs de R_c pour les deux gaz purs et les valeurs des conductibilités de mélange. De plus, l'appareil est sensiblement plus simple.

Etalonnage "à priori"

Reprenons l'équation (III,7) :

$$\frac{R_c I^2}{I} = J. K. \lambda . (t_f - t_c)$$

Fixons-nous une valeur de t_c , à laquelle nous voulons construire la courbe d'étalonnage de l'appareil ; puis calculons I (voir à la troisième partie) de manière que, à cette température t_c , K soit le même pour les deux constituants du mélange.

Si nous donnons une valeur de R_c , nous pouvons calculer I et t_f ; alors l'équation (III,7) nous donne λ .

Supposons (voir la deuxième partie) que λ puisse se représenter par la formule quadratique (II,8) ;

$$\lambda = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + \lambda_{12} x_1 x_2$$

où λ_{12} est une constante, pour un mélange et pour une température donnés, et où les autres symboles ont leur signification habituelle.

Supposons enfin que nous connaissions la variation de λ_{12} avec

$$\Theta = \frac{t_f + t_c}{2} \quad (\Theta \text{ est la température moyenne du gaz contenu dans la cellule})$$

: nous avons vu à la deuxième partie, que cette variation est sensiblement linéaire.

Alors (II,8) peut s'écrire :

$$(\lambda_{12} + \lambda_2 - \lambda_{12}) x_2^2 + (\lambda_{12} - 2 \lambda_1) x_2 + \lambda_1 - \lambda = 0$$

Connaissant λ_1 , λ_2 et λ_{12} (à la température Θ), on en déduit x_2 par résolution d'une équation du second degré (on choisit la

racine comprise entre 0 et 1). On calcule ainsi la composition du mélange binaire correspondant à une valeur de λ donc de R_c . Nous avons fait ces calculs dans le cas des mélanges $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ à 24°C . Les résultats sont indiqués sur la figure XIX (sous forme de croix). Dans le même cas, nous avons fait ce calcul sur les valeurs de R_c expérimentales et avons comparé les valeurs de x_2 ainsi trouvées à celles mesurées par l'expérience. L'écart maximum entre ces valeurs s'élève, en mesure absolue, à 0,42 % ; en valeur relative, il est de 3 % (pour un pourcentage de 11,34 % en Méthane).

Dans le cas des mélanges Air- CO_2 (à 25°C), l'écart maximum sur les pourcentages est égal à 0,30 % (en valeur absolue).

Nous avons ainsi une méthode d'étalonnage qui peut être intéressante pour de nombreux usages (industriels en particulier).

Remarque.

Ce que nous venons de dire est une application de la formule quadratique. Nous voyons donc qu'il est souvent très utile d'avoir une formule de faible degré susceptible de représenter les conductibilités de mélange.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) — J.-E Lennard-Jones. - Interatomic forces, chapitre 10 de "Statistical Mechanics" par R. H. Fowler - Cambridge Un. Press - (1936)
- (2) — J.-O. Hirschfelder - C. F. Curtiss - R. B. Bird - "Molecular Theory of Gases and Liquids" (M.T.G.L.) - J. Wiley and Sons - N. Y. - (1954) pp. 33 et 34.
- (3) — J.M.J. Coremans - A. Van Itterbeck - J.J.M. Beenakker - Physica - **24**, N° 7 (1958) - pp. 557, 576.
- (4) — E. A. Mason - W. E. Rice - J. Chem. Physics - **22**, N° 5 (1954) - pp. 843, 51.
- (5) — K. P. Srivastava - J. Chem. Physics - **26** (1957) - pp. 579, 81.
- (6) — I. Amdur - T.F. Schatzki - J. Chem. Physics - **27**, N° 5 (1957) - p. 1049.
- (7) I. Amdur - J. Ross - E. A. Mason J. Chem. Physics - **20** (1952) p. 1620.
- (8) — J.O. Hirschfelder - "M.T.G.L." (1954) - pp. 562, 563.
- (9) — J.O. Hirschfelder - "M.T.G.L." (1954) p. 1126, 27.
- (10) — J.O. Hirschfelder - "M.T.G.L." (1954) - p. 1130.
- (11) — J.E. Lennard-Jones - Proc. Roy. Soc. (London) - **A106** (1924) p. 463.
- (12) — S.C. Saxena - Indian J. of Physics - **29** N° 12 (1955) pp. 587. 602.
- (13) — F.G. Keyes — Trans. of the A. S. M. E. - **73**, N° 5 (1951) pp. 589. 596.
- (14) — B.N. Srivastava - M.P. Madan - Proc. Natl. Acad. Sci. Inda - **21A** (1952) pp. 254, 260.
- (15) — B.N. Srivastava - M. P. Madan - Nature (G.B.) - **171** (1953) pp. 441, 442.
- (16) — B. M. Srivastava - M. P. Madan J. Chem. Physics - **21** N° 5 (1953) p. 807.
- (17) — R. Gibert - A. Dognin - Comptes-Rendus - **246** - Mai 1958 - pp. 2607, 2609.
- (18) — H. L. Johnston - E. R. Grilly - J. Phys. Chem. **46** (1942) - pp. 948, 963.
- (19) — H. L. Johnston - K. E. McCloskey - J. Phys. Chem. - **44** (1940) p. 1038.
- (20) — Landolt-Bærnstein - Phys. Chem. Tab. - 5 Aullage - 1, 2, 3 Ergänzungsband.

- (21) P. M. Craven - J. D. Lambert - Proc. Roy. Soc. (London) - **A205** (1951) - p. 439.
- (22) — H. Cheung - Thèse - Un. de Californie - Berkeley - Avril 1958.
- (23) — Handbook of Chem. and Phys. - 37^e édit. - pp. 2019, 2023.
- (24) — M. Trautz - R. Zink - Ann. Phys. **1** - (1930) - p. 427.
- (25) — C. J. G. Raw - C. P. Ellis - J. Chem. Physics - **28** N° 6 (1958) p. 1200.
- (26) — A. G. de Rocco - J. O. Halford - J. Chem. Physics - **28** N° 6 (1958) pp. 1152-54.
- (27) C. P. Ellis - C. J. G. Raw - J. Chem. Physics - **30** N° 2 (1959) pp. 574, 576.
- (28) — J. O. Hirschfelder - - "M. T. G. L." - (1954) pp. 1110, 1112.
- (29) — W. G. Kannuluk - E. H. Carman - Proc. Phys. Soc. (London) **65B** (1952) pp. 701, 704.
- (30) — S. Weber - Ann. Phys. - **54** (1917) - p. 325.
- (31) — T. L. Ibbs - A. A. Hirst - Proc. Roy. Soc. (London) - **A123** (1929) p. 134.
- (32) B. N. Srivastava - R. C. Srivastava - J. Chem. Physics - **30** N° 5 (1959) p. 1202.
- (33) — L. S. Zaitseva - Zhur Tekh. Fiz. - **29** (1959) - pp. 497, 505.
- (34) — A. Eucken - Physik Z. - **14** (1913) p. 324.
- (35) — J. O. Hirschfelder - J. Chem. Physics - **26** (1957) pp. 274, 282.
- (36) — E.F. Greene - D.F. Hornig - J. Chem. Physics - **21** (1953) p. 617.
- (37) — W.G. Thaler - J. Acoust. Soc. Am. - **24** (1952) p. 15.
- (38) — B. N. Srivastava - A. K. Barua - J. Chem. Physics - **32** N° 2 (1960) - pp. 427, 435.
- (39) — H. F. Johnston - E. R. Grilly - J. Chem. Physics - **14** N° 4 (1946) pp. 233, 238.
- (40) — E. B. Win - Phys. Rev. - **80** (1950) p. 1024.
- (41) — F. Hutchinson - J. Chem. Physics - **17** (1949) p. 1081.
- (42) — E. R. S. Winter - Trans. Faraday Soc. - **47** (1951) p. 342.
- (43) — I. Amdur - J. W. Irvine Jr. - E.A. Mason - J. Ross - J. Chem. Physics - **20** (1952) p. 436.
- (44) — J. O. Hirschfelder "M.T.G.L." (1954) - Chapitre S.
- (45) — W. J. Brebach - G. Thodos - Ind. Eng. Chem. - **50** N° 7 (1958) p. 1095.
- (46) — H. Shimotake - G. Thodos - A. I. Ch. E. Journal - **4** N°3 (1958) pp. 257, 262.
- (47) — B. N. Srivastava - S. C. Saxena - Proc. Phys. Soc., Sect. B - (G. B.) - **70** N° 4 (1957) pp. 369, 378.

- (48) — C. T. Archer - Proc. Roy. Soc. (London) **A165** (1938) pp. 474, 85.
- (49) — S. Weber - Ann. Physik - **54** (1917) pp. 481, 502,
- (50) — F. G. Keyes - Trans. of the A.S.M.E. - **74** (1952) pp. 1303, 1306.
- (51) — A. J. Rothman - L. A. Bromley - Ind. Eng. Chem. - **47** (1955) pp. 899, 906. (Les valeurs numériques des conductibilités des mélanges N_2 - CO_2 se trouvent reportées à la rélérène (22)).
- (52) — H. Gruss - H. Schmick - Wiss. Veroffentl. Siemens-Konzern - **7** (1928) pp. 204, 24.
- (53) — G. Kornfeld - K. Hillerding - Z. Physik Chem. Bodenstein-Festband (1931) pp. 792, 800.
- (54) — G. Kirschfelder - R. B. Bird - E. L. Spoltz - Chem. Rev. - **44** (1949) pp. 205, 231.
- (55) — A. K. Barua - Ind. J. Physics - **33** (1959) p. 221.
- (56) — M. Trautz - A. Melster - R. Zink, Ann. Physik - **7** (1930) pp. 409, 52.
- (57) — M. Trautz - H.E. Binkle - Ann. Physik - **5** (1930) pp. 561, 80.
- (58) — J. O. Hirschfelder - "M.T.G.L." (1954) pp. 1128, 29.
- (59) — J. O. Hirschfelder - Sixth. Symposium on Combustion - Aont 1956 - Reinhold Publ. Corp - N. Y. (1957) - pp. 351, 366.
- (60) — W. G. Kannuliuk - L. H. Martin - Proc. Roy. Soc. **A144** (1934) pp. 496, 513.
- (61) — F. G. Keyes - D. J. Sandell Jr. - Trans. A.S.M.E. - **72** (1950) p. 767,
- (62) — F. G. Keyes - Trans. A.S.M.E. - **73** (1951) pp. 589, 96.
- (63) — F. G. Kayes - Trans. A.S.M.E. - **76** (1954) pp. 809, 16.
- (64) — W. H. Mc Adams - "Heat Transmission" - Mc Graw-Hill - Publ. Comp. - N. Y. (1954) - Appendice A-12.
- (65) — H. L. Johnston - E. R. Grilly - J. Chem. Phys. - **14** N° 4 (1946) - pp. 233, 38.
- (66) — W. J. Taylor - H. L. Johnston - J. Chem. Phys. - **14** N° 4 (1946) - pp. 219, 233.
- (67) — A. Wassiljewa - Physik Z. - **5** (1904) p. 737.
- (68) — A. L. Lindsay - L. A. Bromley - Ind. Eng. Chem. - **42** N° 8 (1950) pp. 1508, 1511,
- (69) — W. Sutherland - Phil. Mag. - **40** (1895) p. 421.
- (70) — E. H. Kennard - "Kinetic Theory of Gases" - Mc Graw Hill Book Comp. - N. Y. (1938) - Chap. IV - Sec. 105.

- (71) — R. S. Brokaw - Ind. Eng. Chem. - **47** (1955) pp. 2398, 2400.
- (72) — A. Dognin - Comptes Rendus - **244** (1957) . pp. 2484, 85.
- (73) — H. A. Daynes - "Gas Analysis by measurement of Thermal Conductivity" - Cambr. Un. Press - (1933),
- (74) — W. G. Berl - "Physical Methods in Chemical Analysis" (Tome II) Academ. Press - N. Y. (1951) - pp. 387, 437.
- (75) — S. C. Saxena - Nature (G. B.) - **178** (1956) - p. 1462.
- (76) — R. Papoular - Revue Tech. Thomson-Houston - **26** - Sept. 1957 - pp. 7, 38.
- (77) — W. G. Kannuluik - P. G. Law - Proc. Roy. Soc. (Victoria) **58** (1947) - pp. 142, 56.
- (78) — F. G. Keyes - Trans. A. S. M. E. - **77** (1955) - pp. 1395, 96.
- (79) — A. Dognin - Comptes Rendus - **243** (1956) - pp. 840, 42.
- (80) — A. J. Madden - E. L. Piret - Proc. Discussion on Heat Transfer - The Inst. of Mech. Eng. (1951) - pp. 328, 333.
- (81) — R. G. Vines - Austral. J. Chem. - **6** N° 1 (1953) - pp. 1, 26.
- (82) — C. Davisson - J. R. Weeks Jr. - J. Opt. Soc. Am. - **8** (1924) pp. 581, 606.
- (83) — Smoluchowski - Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien - **108** (1899) p. 5.
- (84) — S. Dushman - "Vacuum Technique" - J. Wiley and Sons - N. Y. (1958). 4^{me} édit. p. 33.
- (85) — J. Gosse - Notes Techn. Minist. de l'Air - **73** - Mars 1958 - pp. 139, 144.
- (86) — B. G. Dickens - Proc. Roy. Soc. London - **A143** (1934) - pp. 517, 40.
-

NOMENCLATURE

Nous indiquons ici les notations que nous avons utilisées, **d'une manière fréquente**, au cours de notre exposé.

- A_{12} : Coefficient de la formule de Lindsay et Bromley, sans dimensions.
 A_{21} : Coefficient de la formule de Lindsay et Bromley, sans dimensions.
 a ; Coefficient de la formule quadratique modifiée, (sauf indication contraire), 10^{-7} cal./sec.cm. $^{\circ}$ C.
 a_c : Coefficient d'accommodation des gaz sur le Platine, sans dimensions.
 b ; Coefficient de la formule quadratique modifiée, (sauf indication contraire) 10^{-7} cal./sec.cm. $^{\circ}$ C.
 c_p : Chaleur spécifique du gaz à pression constante, cal./g.
 C_v : Chaleur spécifique Molaire à volume constant, cal./Mole.
 c ; Coefficient d'échange de chaleur par conduction à travers les sorties de courant, cal. cm $^{-2}$ sec. $^{-1}$ ($^{\circ}$ C $^{-1}$).
 D : Diamètre de la cellule, cm.
 D_{12} : Coefficient de diffusion mutuelle, cm 2 /sec.
 $\mathcal{D}$: Coefficient de self-diffusion, cm 2 /sec.
 d : Diamètre du fil de Platine, cm.
 $F(r)$: Force d'interaction entre deux molécules gazeuses (dépend de r).
 $g = 980,7$ cm/sec. 2 : accélération de la pesanteur.
 h ; Coefficient global d'échange de chaleur, cal.cm $^{-2}$ sec $^{-1}$ ($^{\circ}$ C) $^{-1}$.
 I : Intensité électrique, Ampères.
 $J = 4,185$ Joules/cal. : équivalent mécanique de la calorie.
 K : Coefficient géométrique de la cellule, sans dimensions.
 $k = 1,3805 \cdot 10^{-16}$ erg. ($^{\circ}$ C) $^{-1}$. constante de Boltzmann.
 L : Libre parcours moyen des molécules, cm.
 l : Longueur du fil de Platine, cm.
 M : Masse moléculaire,
 p : Pression, exprimée en atmosphères.
 p_{mm} : Pression, exprimée en millimètres de Mercure.
 R_c : Résistance de la cellule de conductibilité, Ohms.
 r : Distance intermoléculaire, Å.
 r : Coefficient d'échange de chaleur par rayonnement, cal.cm $^{-2}$ sec. $^{-1}$ ($^{\circ}$ C) $^{-1}$ (dans la quatrième partie).
 T : Température absolue, $^{\circ}$ K.

$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$: température réduite, sans dimensions.

T_c : Température critique, °K.

$T_r = \frac{T}{T_c}$: température réduite, sans dimensions.

t : Température, °Cent.

t_f : Température moyenne du fil de Platine, °Cent.

t_c : Température de la paroi de la cellule, °Cent.

x_1 : Fraction moléculaire du gaz 1, sans dimensions.

x_2 : Fraction moléculaire du gaz 2, sans dimensions.

z : Distance d'un point du fil à une extrémité, cm.

$G. = \frac{g \beta \rho^2 d^3 (t_f - t_c)}{\eta^2}$: nombre de Grashof, sans dimensions.

$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$: nombre de Nusselt, sans dimensions.

$Pr = \frac{cp \eta}{\lambda}$: nombre de Prandtl, sans dimensions.

$\alpha = \alpha_{cond.} + \alpha_{conv.}$

$\alpha_{cond.}$: Coefficient d'échange de chaleur par conductibilité, cal.cm²sec. °C.

$\alpha_{conv.}$: Coefficient d'échange de chaleur par convection, cal. cm²sec.(°C).

β : Coefficient de dilatation à pression constante, °K⁻¹.

ε : Constante du potentiel de Lennard-Jones, dimension d'une énergie.

$\frac{\varepsilon}{k}$: Paramètre du potentiel de Lennard-Jones, °K.

η : Viscosité du gaz, poises.

$\Theta = \frac{(t_f + t_c)}{2} =$: température moyenne du gaz, °C.

λ : Conductibilité thermique du gaz, cal.cm⁻¹sec.⁻¹(°K)⁻¹.

λ_p : Conductibilité thermique du Platine, cal.cm⁻¹sec.⁻¹(°K)⁻¹.

λ_{12} : Coefficient de la formule quadratique (sauf indication contraire),
10⁻⁷ cal.sec.⁻¹cm⁻¹ (°K)⁻¹.

ρ : Masse spécifique du gaz, g/cm³.

σ : Diamètre de collision, Å.

$\varphi(r)$: Potentiel de forces intermoléculaires.

$\Omega^{(1,1)*}(T^*)$ et $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$: intégrales de collisions réduites, sans dimensions.

Table des matières

INTRODUCTION	13
--------------------	----

PREMIÈRE PARTIE

Représentation des propriétés des gaz purs non polaires.	15
-- Introduction	17
-- Chapitre I	
Le potentiel de forces intermoléculaires	19
-- Chapitre II	
Méthode "globale" de calcul des paramètres du potentiel	27
Ses conséquences	27
-- Chapitre III	
Cas de l'Hydrogène ...	45
-- Conclusion	51

DEUXIÈME PARTIE

Les viscosités et conductibilités thermiques des mélanges gazeux binaires	53
-- Introduction	55
-- Chapitre I	
Les conductibilités thermiques des mélanges binaires	57
-- Chapitre II	
Les viscosités des mélanges binaires	77
-- Conclusion	82

TROISIÈME PARTIE

Détermination expérimentale des conductibilités thermiques des mélanges gazeux	83
-- Introduction	85
-- Chapitre I	
L'appareillage	87
-- Chapitre II	
Interprétation et résultats des mesures	91
-- Conclusion	100

QUATRIÈME PARTIE	101
Influence de la pression	
— Introduction	103
— Chapitre I	
Calcul des coefficients d'échange de chaleur.....	105
— Chapitre II	
Résultats expérimentaux	111
— Conclusion	118
CONCLUSION GÉNÉRALE	119
ANNEXE	
Analyse des mélanges binaires par conductibilité thermique	121
BIBLIOGRAPHIE.....	129
NOMENCLATURE.....	133

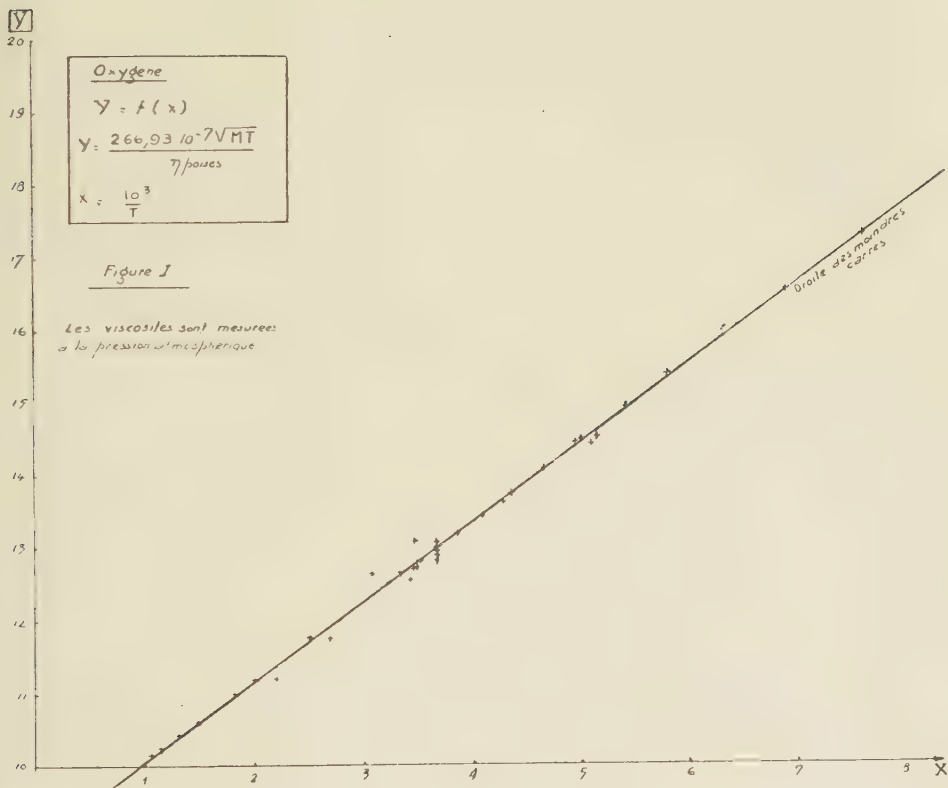


Figure I

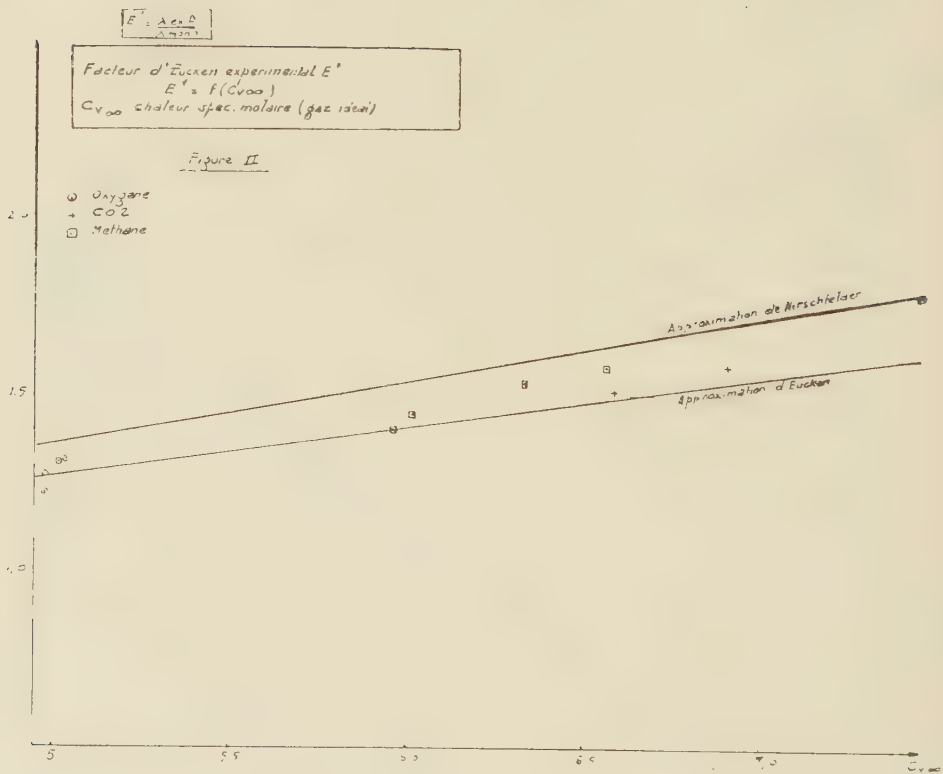


Figure II

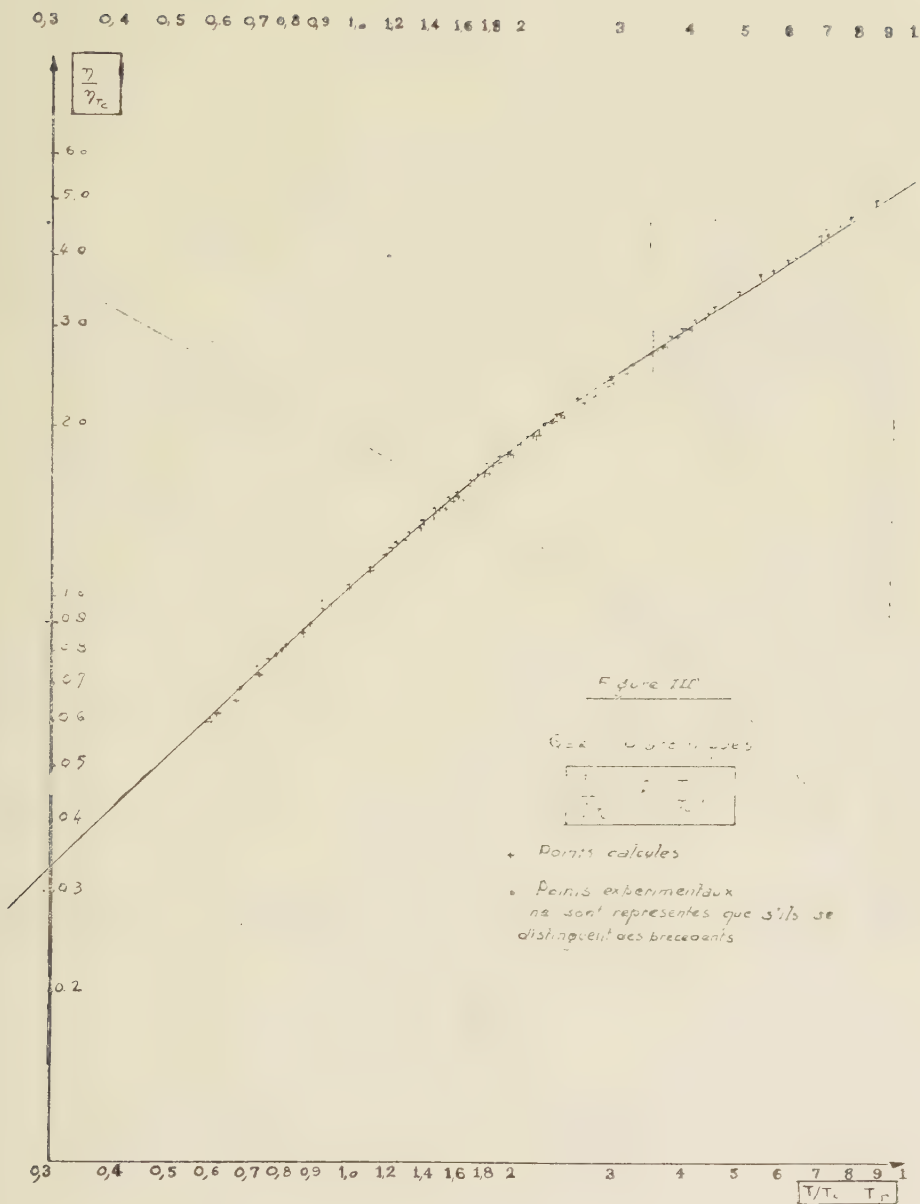
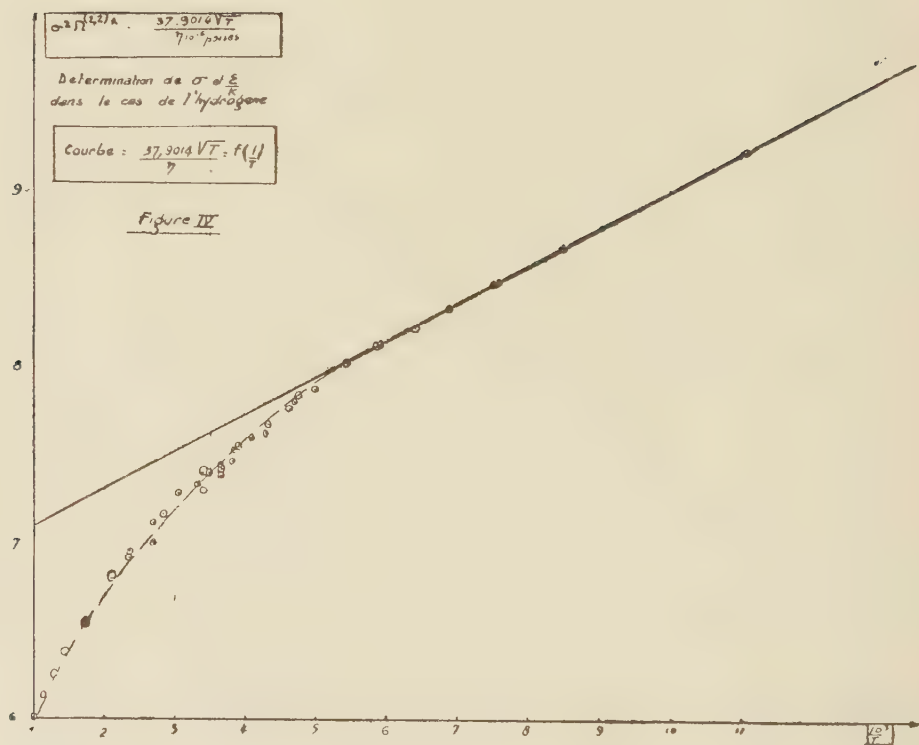


Figure III



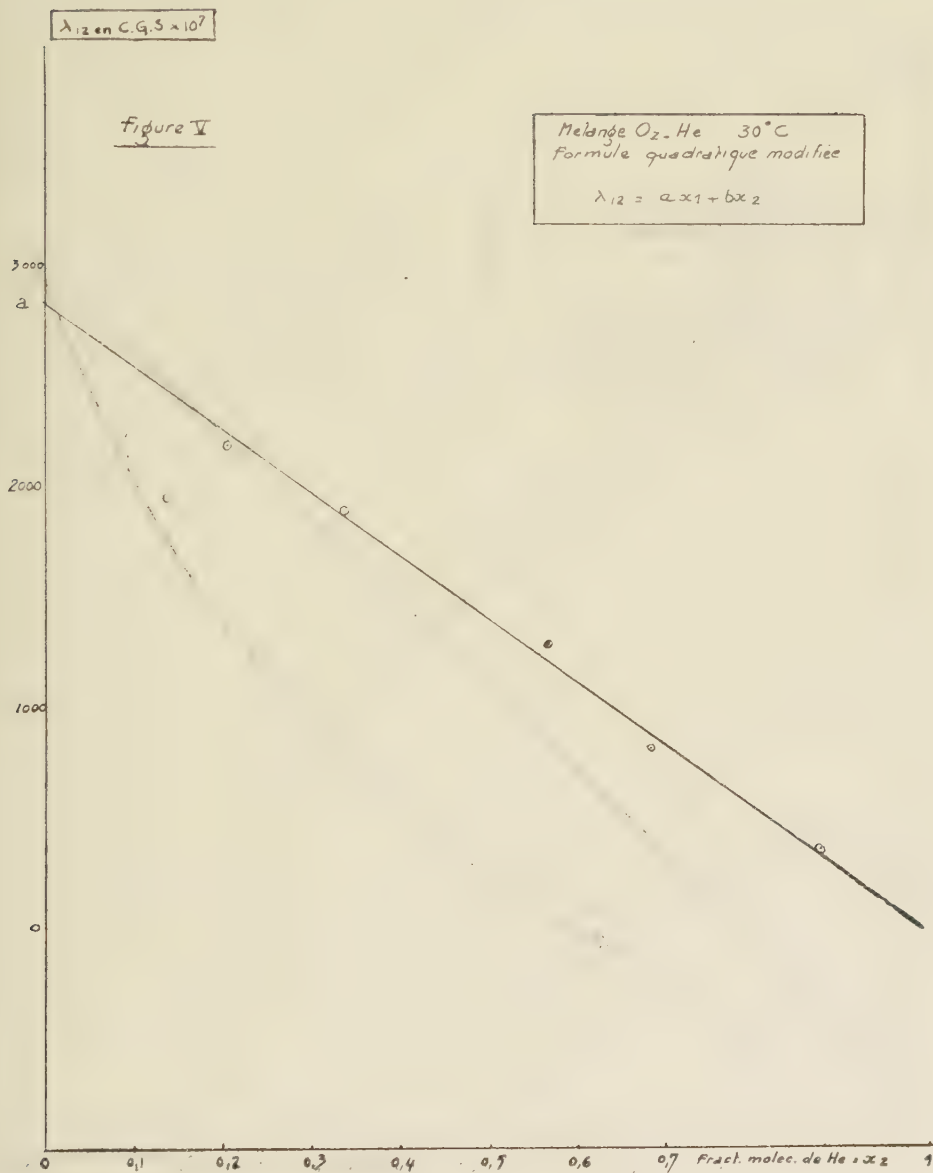


Figure V

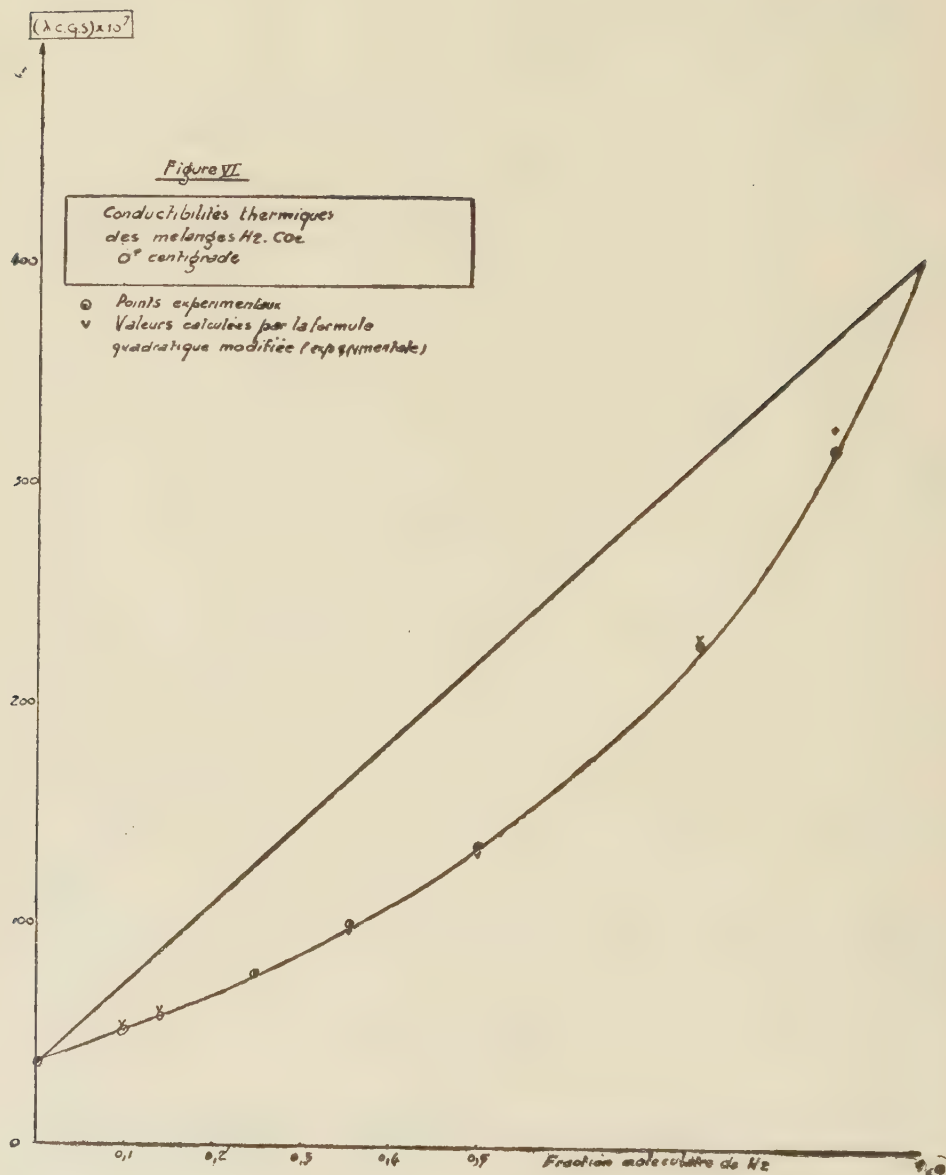


Figure VI

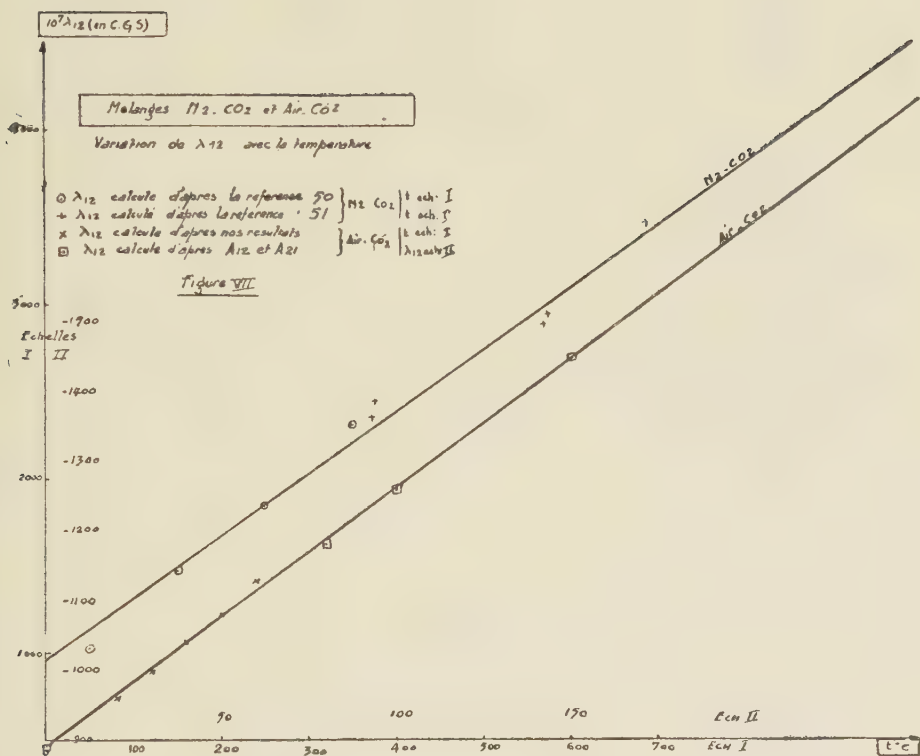


Figure VII

Figure VIII
Cellule de conductibilité

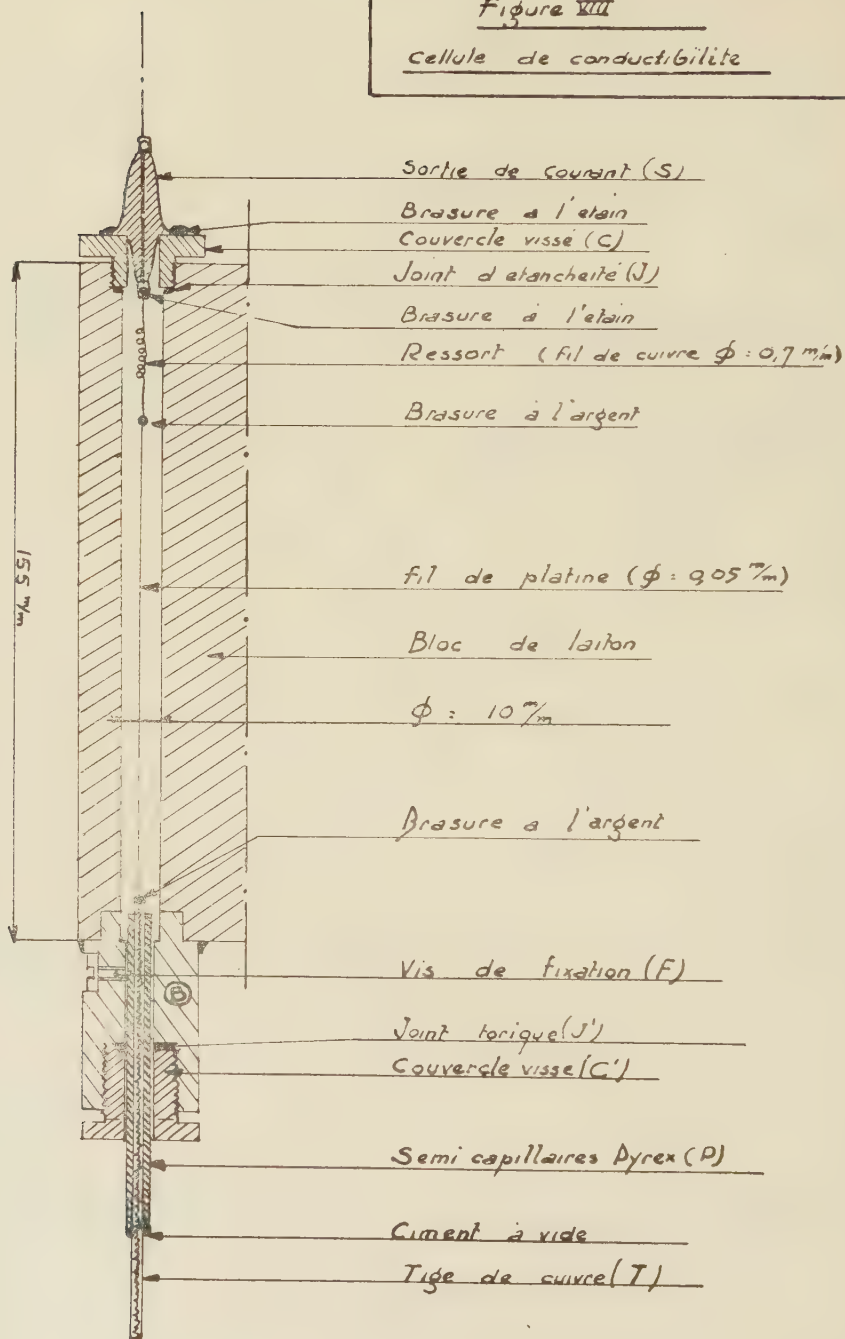


Figure VIII

Figure IX

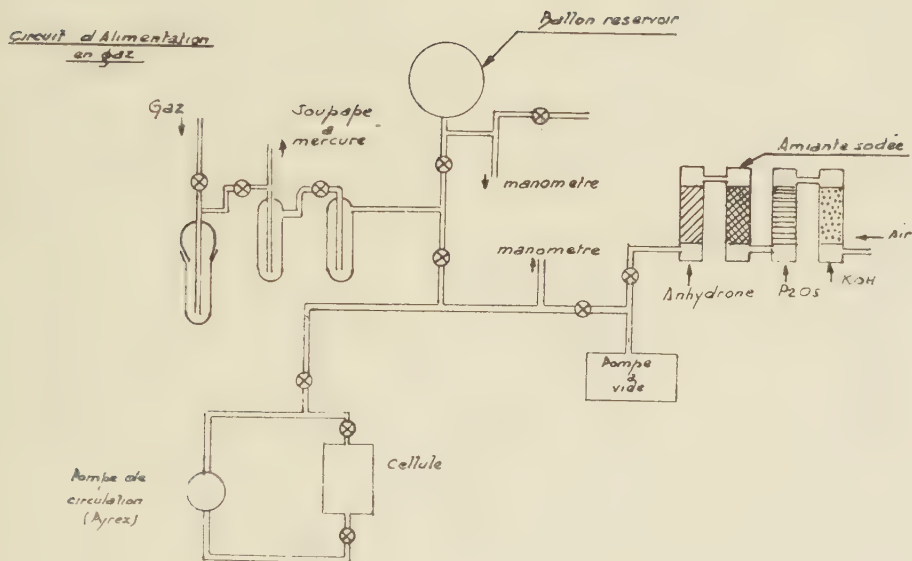


Figure X

Montage électrique

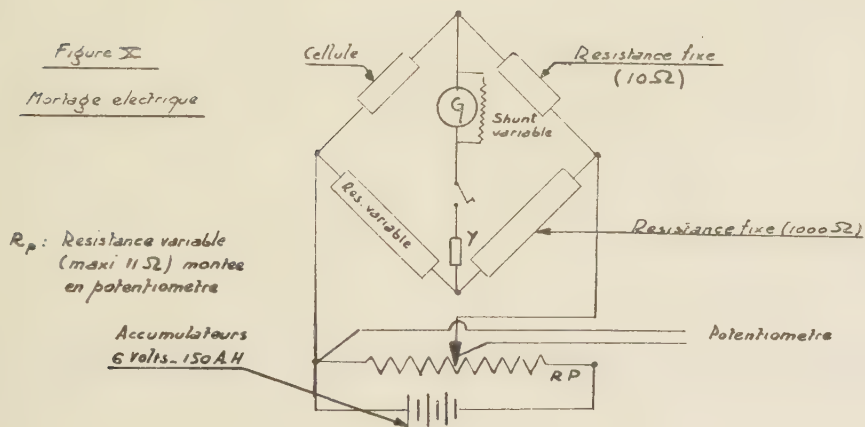


Figure IX

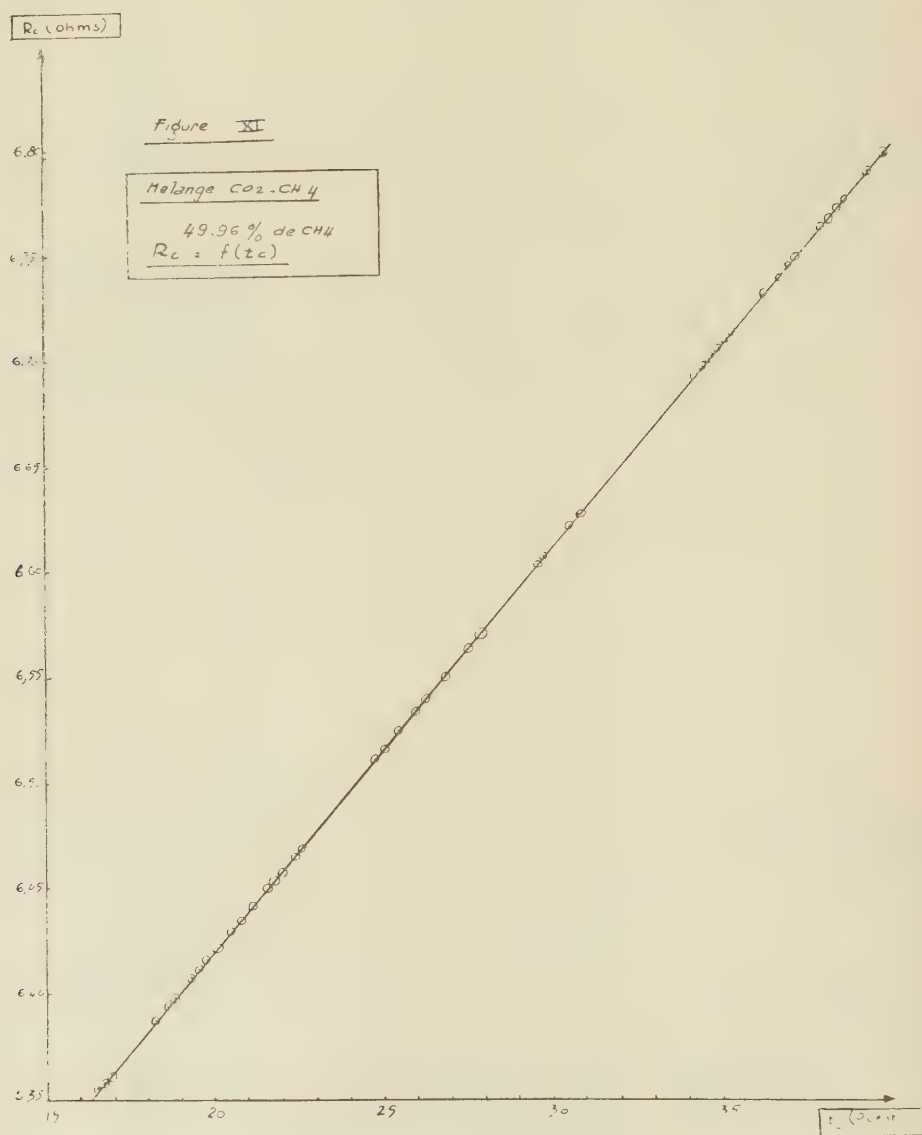


Figure XI

$(\lambda_{\text{mel. en C.G.S.}}) \times 10^9$

Figura XII

Melange CO_2 CH_4
 49.96 % de CH_4
 $\lambda_{\text{mel}} = f(\varnothing)$

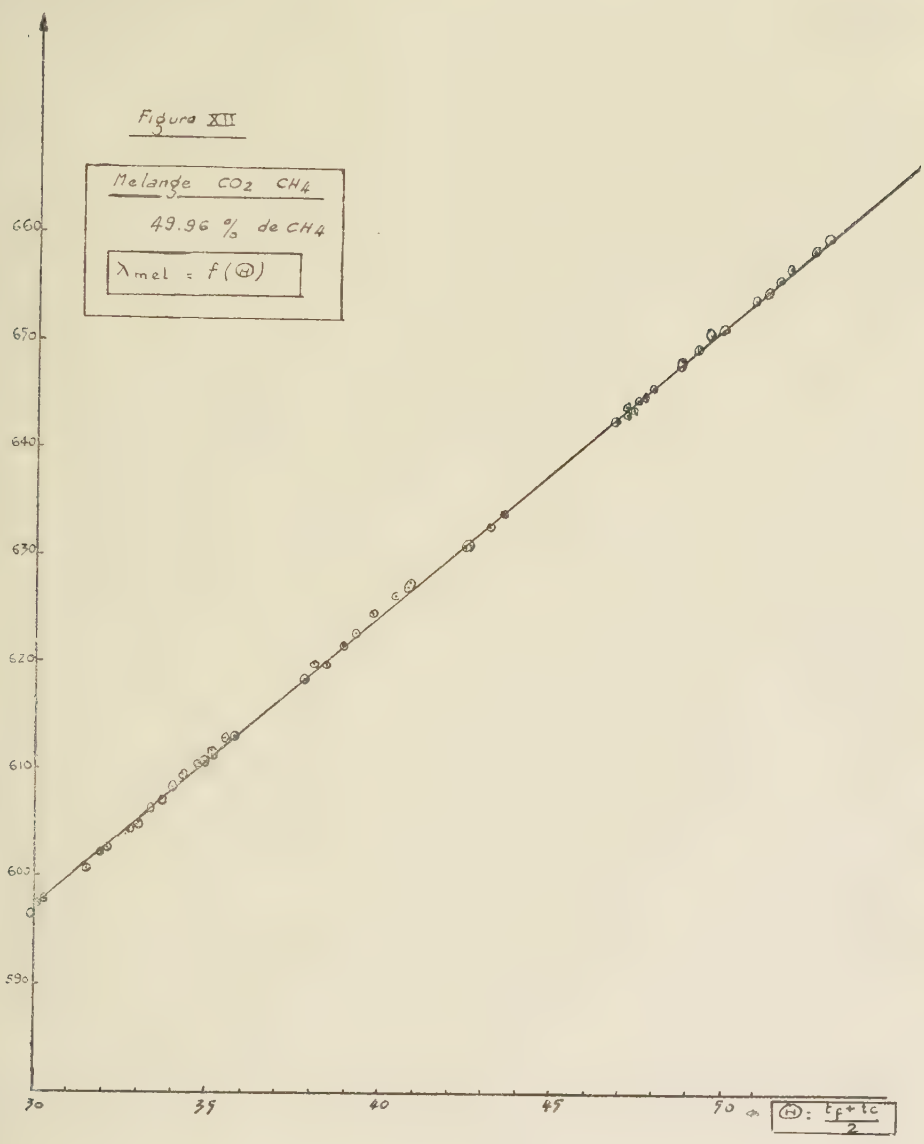


Figure XII

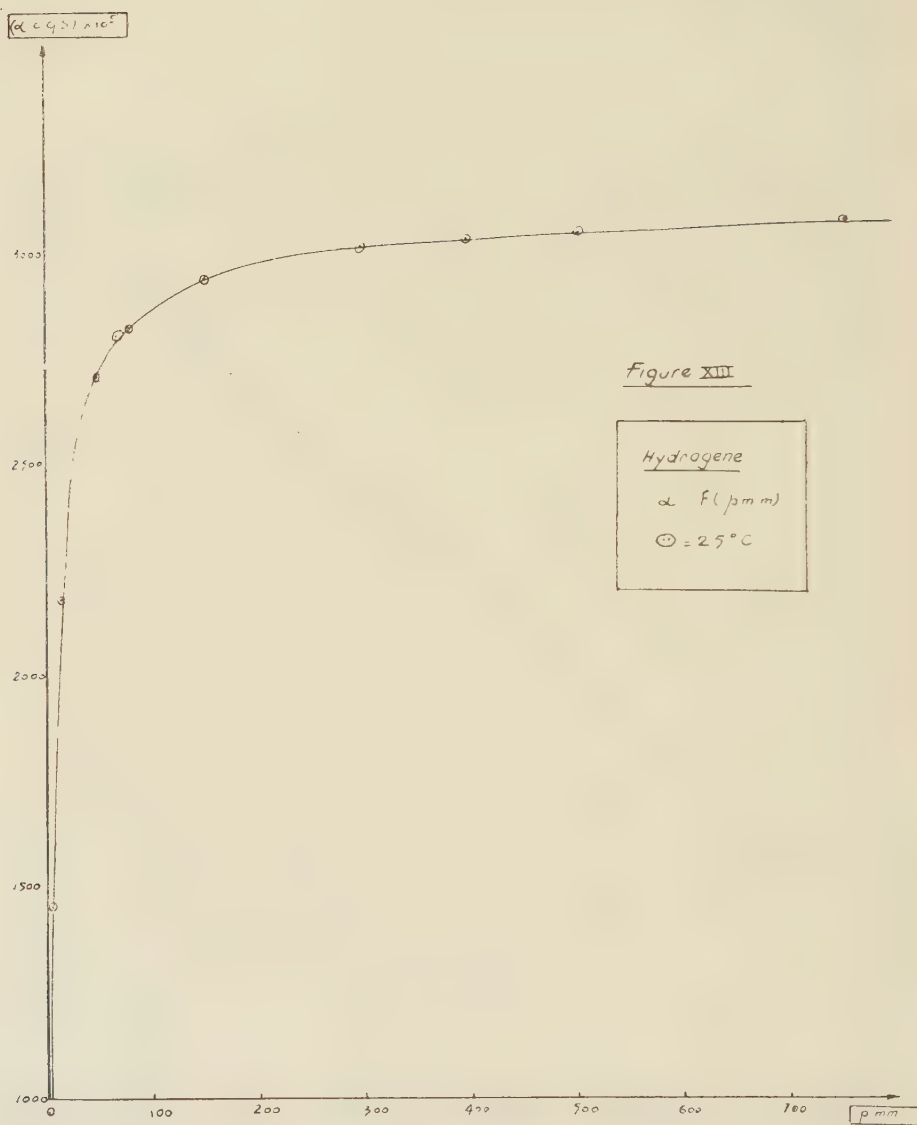


Figure XIII

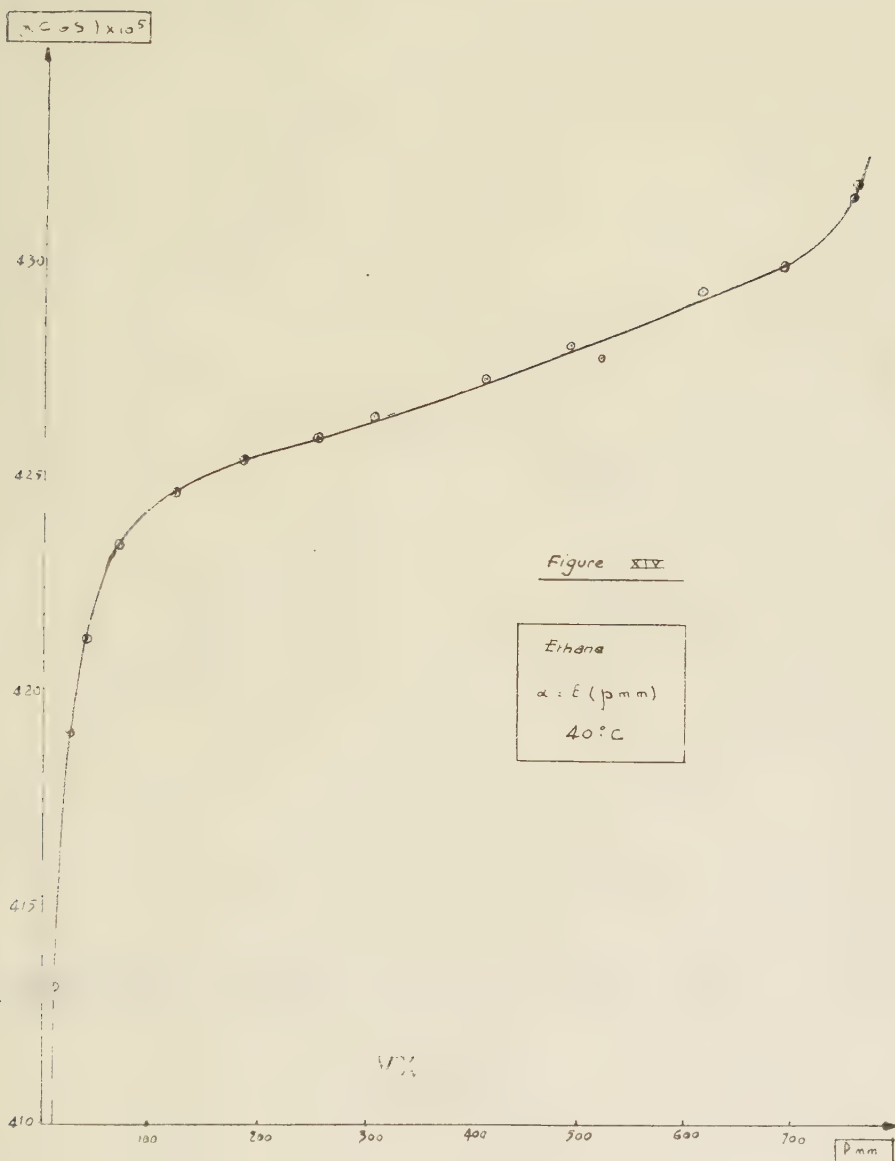


Figure XIV

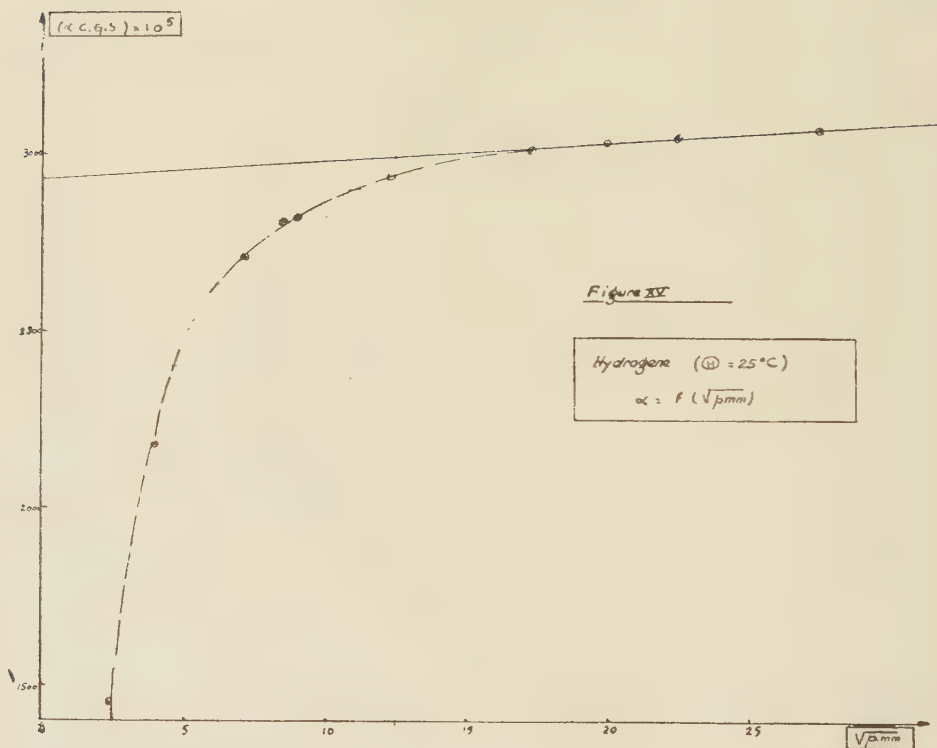


Figure XV

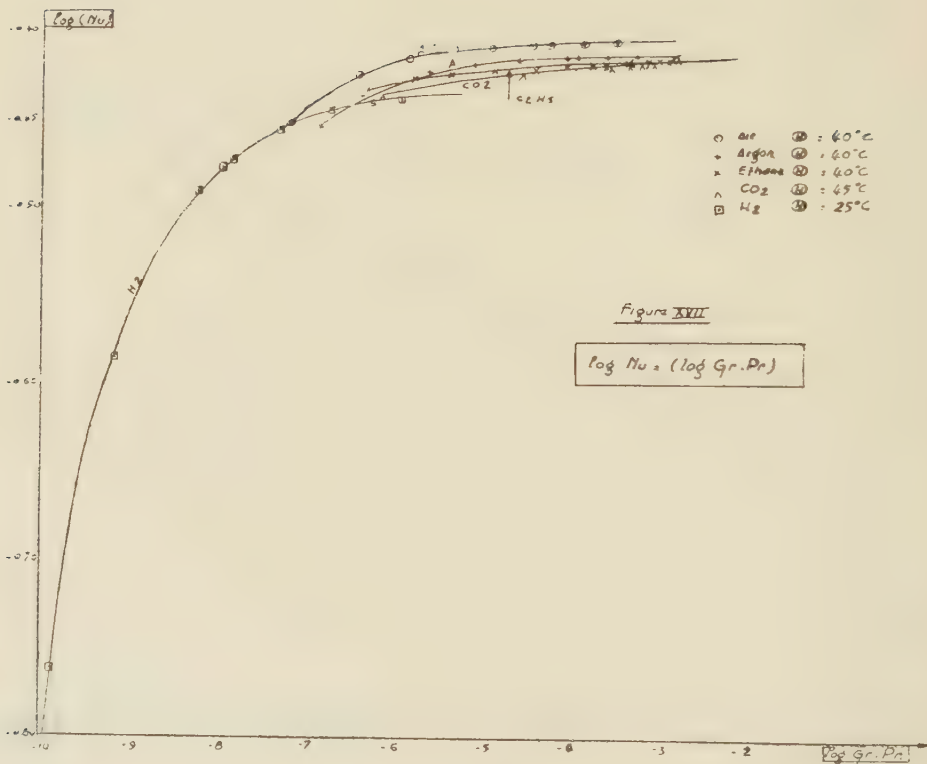


Figure XVII

R_v (ohms)

R_v : resistance variable du Pont de Wheatstone

Figure XVIII

Appareil d'Analyse fonctionnant

avec une cellule de compensation

Mélanges Air. CO_2

Courbes d'étalonnage $R_v = f(\text{CO}_2\%)$

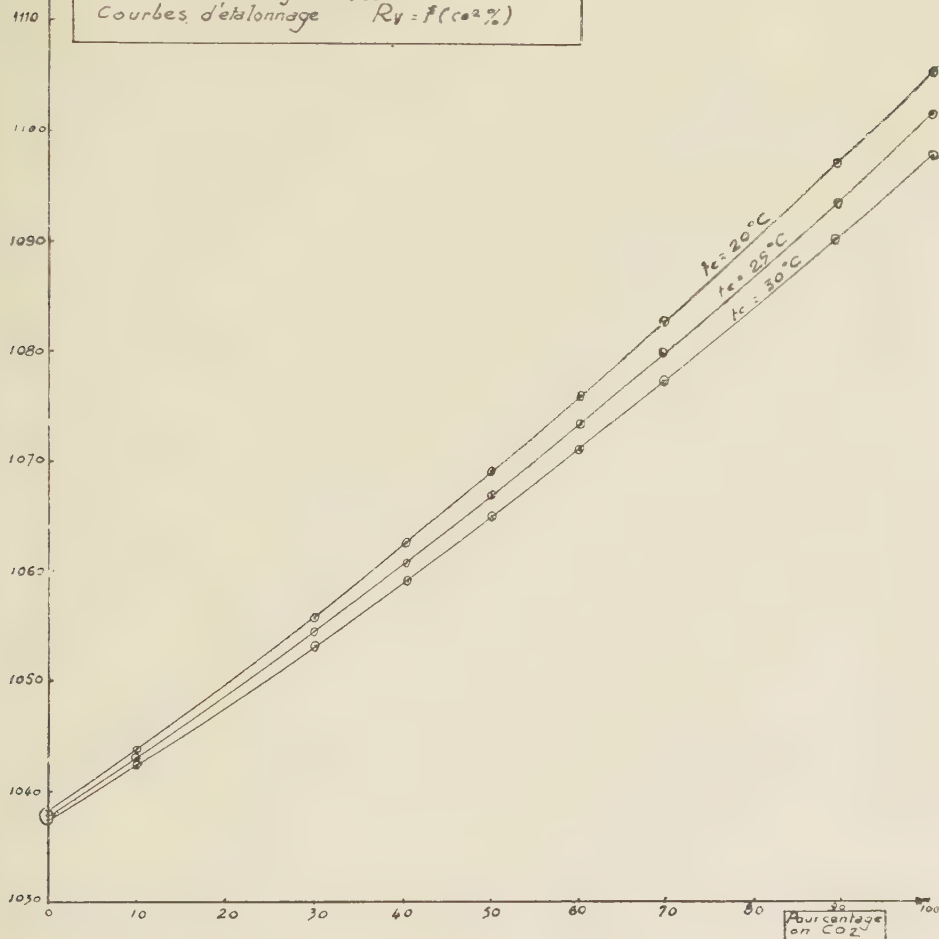


Figure XVIII

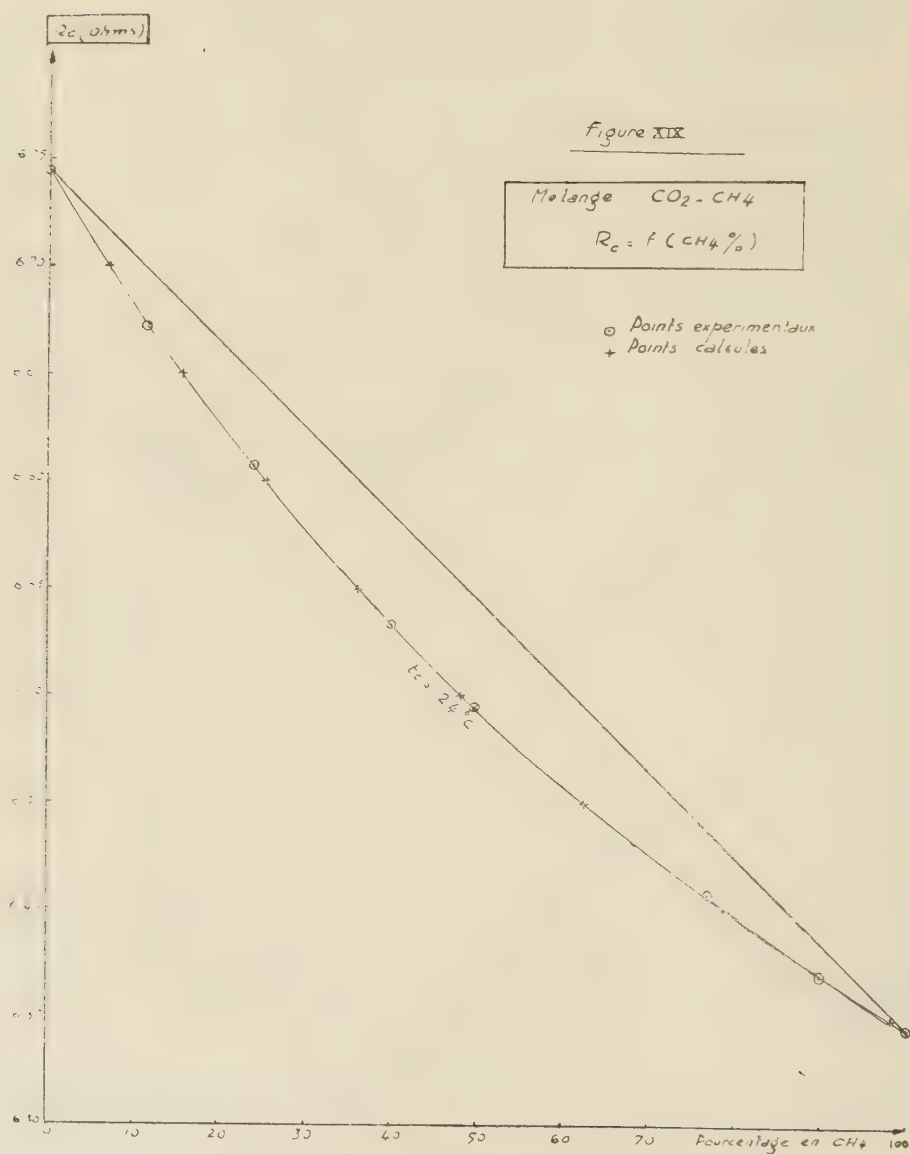


Figure XIX

DEUXIÈME THÈSE :

Proposition donnée par la Faculté :

Mesure des surfaces par Chromatographie gazeuse.

VU et APPROUVÉ :

Nancy, le 23 septembre 1960,

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

E. URION

VU et PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 26 septembre 1960,

*Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université.*

P. IMBS

